F 617
KA
3099.
1960

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

1-2

ANUL III

IANUARIE—IUNIE 1955

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

1-2

ANUL III

IANUARIE—IUNIE 1955

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN G. SPACU, redactor responsabil; ACADEMICIAN R. CERNĂTESCU; C. D. NENIȚESCU, membru corespondent al Academiei R.P.R.; ACADEMICIAN I. MURGULESCU; C. N. IONESCU, membru corespondent al Academiei R.P.R.; ACADEMICIAN RALUCA RIPAN.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

Tomul III, nr. 1—2 Ianuarie—iunie 1955

SUMAR

Pag.

G. SPACU şi ELENA RĂDULESCU, O nouă metodă rapidă şi precisă de separare şi dozare a cuprului în prezenţă de fier şi aluminiu şi dozarea ulterioară a acestor elemente 7

C. N. IONESCU, S. GROSZKOWSKI şi A. SERPER, Contribuţii la combaterea helmintiazelor în R.P.R. Nota I. Sinteza hexil-resorcinei..... 13

AL. BRANISKI, Produse refractare forsteritice din serpentina cu adaos de dolomită 19

A. IANU şi D. TOTOESCU, Asupra valorificării complexe a serpentinelor nichelifere 33

C. LITEANU, GH. RUSU şi CONSTANŢA STRUSIEVICI, O nouă metodă de dozare rapidă a SiO_2 prin insolubilizare cu glicerină..... 55

C. LITEANU, GH. RUSU şi CONSTANŢA STRUSIEVICI, O nouă metodă de dozare rapidă a SiO_2 din silicaţi (argile, caolin, bauxită)..... 61

V. SINIANSKY, EL. BĂRBULESCU, R. LÖBEL şi AL. KISSLING, Comportarea refractarelor dolomitice stabilizate în cuptorul Martin 67

C. BODEA şi E. NICOARĂ, Asupra autoxidării carotinoidelor. Nota I. Mecanismul de autoxidare al α şi β-carotinei 81

C. BODEA şi M. FLORESCU, Asupra acţiunii carotinoidelor în procese de autoxidare şi polimerizare. Nota III. Autoxidarea unor radicali cu carbon trivalent în prezenţă de α şi β-carotină 93

C. BODEA şi M. FLORESCU, Asupra acţiunii carotinoidelor în procese de autoxidare şi polimerizare. Nota IV. Autoxidarea şi polimerizarea ciclohexenei în prezenţă de α şi β-carotină 103

HENRY V. KEHIAIAN, (Studiul general al echilibrului protolitic). Nota I. Echilibrul chimic în soluţia apoasă a unui acid monobazic şi a unei baze monoacide 113

I. V. NICOLESCU şi A. POPESCU, Acţiunea promotoare a platinei asupra catalizatorului de nichel la aromatizarea unor hidrocarburi parafinice şi ciclopara-finice 135

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ÉTUDES ET RECHERCHES DE CHIMIE

Tome III, nos 1–2 Janvier–juin 1955

SOMMAIRE

Page

G. SPACU et ELENA RĂDULESCU, Une nouvelle méthode, rapide et précise, de séparation et de dosage du cuivre en présence du fer et de l'aluminium et dosage ultérieur de ces éléments 7

C. N. IONESCU, S. GROSZKOWSKI et A. SERPER, Contribution à la lutte contre les helminthiases dans la République Populaire Roumaine. Note I. La synthèse de l'hexyle-résorcine 13

AL. BRANISKI, Produits réfractaires forstéritiques à partir de la serpentine à addition de dolomie 19

A. IANU et D. TOTOESCU, Sur la mise en valeur des serpentines nickelifères 33

C. LITEANU, GH. RUSU et CONSTANȚA STRUSIEVICI, Une nouvelle méthode pour le dosage rapide de la silice (SiO_2) par insolubilisation à la glycérine 55

C. LITEANU, GH. RUSU et CONSTANȚA STRUSIEVICI, Une nouvelle méthode pour le dosage rapide de la silice dans les silicates (argile, kaolin, bauxite) 61

V. SINIANSKY, EL. BĂRBULESCU, R. LÖBEL et AL. KISSLING, La manière dont se comportent au four Martin les matériaux réfractaires dolomitiques stabilisés 67

C. BODEA et E. NICOARĂ, L'auto-oxydation des carotinoïdes. Note I. Le mécanisme de l'auto-oxydation des carotines α et β 81

C. BODEA et M. FLORESCU, L'action des carotinoïdes dans les processus d'auto-oxydation et de polymérisation. Note III. L'auto-oxydation de certains radicaux trivalents en présence des carotines α et β 93

C. BODEA et M. FLORESCU, L'action des carotinoïdes dans les processus d'auto-oxydation et de polymérisation. Note IV. L'auto-oxydation et la polymérisation du cyclohexène en présence des carotines α et β 103

HENRY V. KEHIAIAN, (Etude générale de l'équilibre protolytique) Note I. L'équilibre chimique dans la solution aqueuse d'un acide monobasique et d'une base monoacide..... 113

I. V. NICOLESCU et A. POPESCU, Action promotrice du platine sur le catalyseur nickel dans les processus d'aromatisation de certains hydrocarbures paraffiniques et cycloparaffiniques 135

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Том III, № 1—2 Январь—июнь 1955

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Г. СПАКУ и Ф. РЭДУЛЕСКУ, Новый быстрый и точный метод отделения и определения меди в присутствии железа и алюминия с последующим определением этих элементов 7

К. Н. ИОНЕСКУ, С. ГРОШКОВСКИЙ и А. СЕРПЕР, К вопросу о борьбе с кишечными паразитами в РНР. Сообщение I. Синтез гексилрезорцина 13

А. БРАНИСКИ, Форстеритовые огнеупоры из серпентина с добавкой доломита 19

А. ЯНУ и Д. ТОТОЕСКУ, К использованию содержащих никель серпентинов 33

К. ЛИТЯНУ, Г. РУСУ и К. СТРУСИЕВИЧ, Новый метод быстрого определения SiO_2 посредством перевода его в нерастворимое состояние при помощи глицерина 55

К. ЛИТЯНУ, Г. РУСУ и К. СТРУСИЕВИЧ, Новый метод быстрого определения SiO_2 в силикатах (глина, каолин, боксит)..... 61

В. СИНИАНСКИ, Э. БЭРБУЛЕСКУ, Р. ЛЕБЕЛ и А. КИССЛИНГ, Поведение стабилизированных доломитовых огнеупоров в мартеновских печах 67

К. БОДЯ и Е. НИКОАРЭ, О самоокислении каротиноидов. Сообщение I. Механизм самоокисления α- и β-каротина 81

К. БОДЯ и М. ФЛОРЕСКУ, О действии каротиноидов в процессах самоокисления и полимеризации. Сообщение III. Самоокисление некоторых радикалов с трехвалентным углеродом в присутствии α- и β-каротина 93

К. БОДЯ и М. ФЛОРЕСКУ, О действии каротиноидов в процессах самоокисления и полимеризации. Сообщение IV. Самоокисление и полимеризация циклогексана в присутствии α- и β-никотина 103

Г. В. КЕХИАЯН, (Общее исследование амфотерного равновесия). Сообщение I. Химическое равновесие в водном растворе одноосновной кислоты и однокислотного основания..... 113

И. В. НИКОЛЕСКУ и А. ПОПЕСКУ, Активирующее влияние платины на никелевые катализаторы при ароматизации некоторых парафиновых и циклопарафиновых углеводородов 135

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1—2, 1955

92 RSZ 1/56
LEFORDITVA

O NOUĂ METODĂ RAPIDĂ ŞI PRECISĂ DE SEPARARE ŞI DOZARE A CUPRULUI ÎN PREZENŢĂ DE FIER ŞI ALUMINIU ŞI DOZAREA ULTERIOARĂ A ACESTOR ELEMENTE *)

DE

ACADEMICIAN G. SPAŢU şi ELENA RĂDULESCU

Metodele analitice descrise pînă acum în literatură pentru separarea cuprului de fier şi aluminiu se pot împărţi în două grupe:

I. În prima categorie sînt metodele ce se bazează pe separarea şi dozarea cuprului, menţinînd în soluţie fierul şi aluminiul.

II. În a doua categorie sînt metodele ce se bazează pe separarea şi dozarea fierului şi aluminiului menţinînd cuprul în soluţie.

Din prima categorie, metoda clasică constă din separarea cuprului de fier şi aluminiu cu hidrogen sulfurat în soluţie puternic acidă. Se precipită sulfura de cupru care se filtrează, se transformă ulterior în sulfură cuproasă, oxid de cupru, sau după dizolvarea sulfurii cuprice se reprecipită cuprul după o metodă cunoscută.

În filtrat se precipită fierul şi aluminiul sub formă de hidroxizi cu amoniac.

Metoda clasică din a doua categorie constă în precipitarea fierului şi aluminiului ca hidroxizi, cu amoniac, cînd cuprul trece în soluţie sub formă de amoniacat solubil. Sînt necesare 3—4 redizolvări şi reprecipitări, pentru ca să nu rămînă antrenat cuprul în precipitatul de $Fe(OH)_3$ şi $Al(OH)_3$ şi să nu se obţină rezultate inexacte.

După cum se vede, aceste metode sînt greoaie şi de lungă durată.

Din acest motiv s-au căutat alte procedee rapide care să ducă la rezultate bune.

Din prima categorie menţionăm:

R. B e r g [1] separă cuprul de fier în soluţie de hidroxid de sodiu 2 *n* cu o-oxichinoleină.

De asemenea separă cuprul din aliaje de aluminiu cu 8-oxichinoleină în prezenţă de tartrat de sodiu în soluţie alcalină [2], [3].

În 1932, F. E p h r a i m [4] dozează cupru alături de fier cu ajutorul salicilaldoximiei în condiţii determinate. Precipitatul se filtrează, se usucă la 105° şi se cîntăreşte ca $(C_7\ H_6\ O_2\ N)_2\ Cu$.

*) Comunicare prezentată în şedinţa Secţiunii de ştiinţe tehnice şi chimice a Academiei R.P.R., din 10 decembrie 1954.

În 1935, F. Ephraim modifică metoda de mai sus, deoarece precipitatul de salicilaldoximă de cupru reţinea fier. Înainte de precipitare se neutralizează acidul liber cu Na_2CO_3, apoi după răcire se precipită cupru cu salicilaldoximă. Pentru determinarea fierului, filtratul puternic colorat se tratează cu apă de brom şi se precipită fierul cu amoniac [5].

În 1942, I. R. Schik [6], [7] arată că prin aceste metode se obţin rezultate satisfăcătoare.

J. Alfred Curtius [8] determină şi separă cupru din oţel sau minereuri, menţinînd fierul în soluţie cu acid tartric. Cuprul este în urmă precipitat la un pH = 7,0—8,5 cu o soluţie de benztriazol 2 %. Precipitatul obţinut se spală cu apă rece, se dizolvă în HNO_3 şi se poate lucra după orice metodă cunoscută.

R. Berg [9] separă cuprul de fier bivalent şi aluminiu prin precipitare cu o soluţie alcoolică sau acetică de acid tio-glicol — β aminonaftalenic (tionalidă) cînd precipită compusul Cu $(C_{12}H_{10}ONS_2)$ H_2O. Prin această metodă se determină 0,003—0,1 g Cu, alături de 1—2 g alte metale. Eroarea este de 0,1 %.

În 1937, C. Mahr [10] indică o metodă pentru separarea şi determinarea cuprului în cantităţi mici din aliaje. Se reduce $Cu^{II} \rightarrow Cu^{I}$ cu o soluţie slabă clorhidrică de $K_2[Sn\,Cl_4(H_2O)_2]$ şi apoi se precipită cu sarea lui Reinecke $NH_4[Cu(SCN)_4(NH_3)]_2H_2O$ în soluţie puternică acidă. Precipitatul se usucă la 110°.

Din aceeaşi categorie de metode citäm metoda prof. G. Spacu şi D. Pirtea [11] ce utilizează separarea şi dozarea cuprului sub formă de $[CuPy_2(SCN)_2]$, ţinînd în soluţie fierul şi aluminiul sub formă de complecşi tartrici solubili.

Din a doua categorie de metode, în afară de metoda clasică descrisă la început, mai menţionăm metoda arătată de N. I. Matwejev [12] la analiza piritelor. Se separă fierul de cupru prin precipitarea primului cu cupferon. Cantitatea mică de compus de cupru antrenat în precipitat se dizolvă cu amoniac. Soluţia se acidulează cu acid acetic şi se precipită cupru cu cupferon.

P. Spacu [13] utilizează separarea fierului de cupru prin precipitarea fierului cu piridină. În filtrat se adaugă NH_4SCN şi se precipită $[Cu\,Py_2(SCN)_2]$. Separarea se face mai bine dacă precipitatul de hidroxid de fier se dizolvă şi se reprecipită.

De asemenea P. Spacu şi M. Niculescu [14] separă fierul de cupru prin precipitarea fierului cu piridină, iar în filtrat precipită cupru cu bicromat de potasiu sau amoniu ca $(CuPy_4)Cr_2O_7$. După uscare în vid se cîntăreşte.

Ţinînd seama de metoda prof. G. Spacu şi J. Dick de dozare a cuprului sub formă de $[CuPy_2(SCN)_2]$ şi de lucrările anterioare de separare a cuprului de fier şi aluminiu [15] şi separarea cuprului de Sb, Sn şi Bi ce rămîneau în soluţie tot sub formă de combinaţii tartrico-complexe solubile, am reuşit separarea cuprului de fier şi aluminiu, ţinînd fierul şi aluminiul în soluţie sub formă de combinaţii complexe solubile, adăugînd în prealabil sulfosalicilat de sodiu.

Modul de lucru. La soluţia slab acidă ce conţine cupru şi fier sau aluminiu se adaugă 1 g sulfosalicilat de sodiu, se adaugă apoi piridină aproximativ 1 cm^3. Se tratează apoi soluţia cu 0,5 g sulfocianură de amoniu solidă. Se agită puternic 5—7 minute pentru formarea precipitatului de $[CuPy_2(SCN)_2]$ verde.

Se filtrează imediat prin decantare, prin creuzet filtrant de porţelan sau sticlă. Se spală precipitatul în pahar, prin decantare cu o soluţie ce conţine la 500 cm^3 apă, 1,5 g NH_4SCN, 1,5 cm^3 Py şi 1,5 g sulfosalicilat de sodiu. După ce s-a trecut tot precipitatul în creuzet, se continuă spălarea cu o soluţie ce conţine la 500 cm^3 apă, 1,5 g NH_4SCN şi 1,5 cm^3 Py pentru a îndepărta sulfosalicilatul de Na.

Se spală apoi cu o soluție ce conține la 800 cm³ alcool 95 %, 192 cm³ apă, 8 cm³ Py și 0,5 g NH_4SCN. Se trage bine la trompă și se spală de 2—3 ori cu 1—2 cm³ alcool absolut ce conține pentru fiecare 10 cm³ alcool absolut, 2 picături Py, apoi se spală cu 5 cm³ eter absolut ce conține la 10 cm³ eter absolut o picătură Py.

Se usucă precipitatul în exsicator la vid și se cîntărește. Factorul de transformare = 0,18817.

În filtrat se dozează Fe și Al sub formă de oxizi.

Rezultatele dozărilor efectuate, care arată diferențe foarte mici față de rezultatele ce trebuiau obținute, ne dovedesc că metoda întrebuințată este precisă.

Tabloul nr. 1

Separarea Cu de Fe

Nr. crt.	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ g	Soluție de $FeCl_3 6H_2O$ g Fe	$[CuPy_2(SCN)_2]$ g	Găsit %	Calculat %	Diferența %
1	0,1560	2 cm³ = 0,0186	0,2114	25,49	25,47	+0,02
2	0,1560	5 » = 0,0467	0,2114	25,49		+0,02
3	0,1560	7 » = 0,0654	0,2110	25,44		−0,03
4	0,2229	10 » = 0,0932	0,3015	25,46		−0,01
5	0,4458	10 » = 0,0932	0,6040	25,50		+0,03
6	0,6687	10 » = 0,9932	0,9043	25,45		−0,02
7	0,2021	10 » = 0,0932	0,2733	25,45		−0,02
8	0,8916	10 » = 0,0932	1,2070	25,47		—
9	0,1490	15 » = 0,1398	0,2014	25,44		−0,03
10	0,1574	20 » = 0,1864	0,2130	25,47		—
11	0,1171	25 » = 0,2330	0,1586	25,49		+0,02
12	0,0789	27 » = 0,2516	0,1069	25,50		+0,03

1 cm³ $FeCl_3 6H_2O$ = 0,00932 g Fe.

Tabloul nr. 2

Separarea Cu de Al

Nr. crt.	$CuSo_4 \cdot 5H_2O$ g	Soluție de $Al(NO_3)_3 9H_2O$ g Al	$[CuPy_2(SCN)_2]$ g	Găsit %	Calculat %	Diferența %
1	0,1560	5 cm³ = 0,0228	0,2112	25,45	25,47	−0,02
2	0,1317	» = »	0,1786	25,52		+0,05
3	0,1793	» = »	0,2430	25,50		+0,03
4	0,2229	» = »	0,3017	25,45		−0,02
5	0,3343	» = »	0,4528	25,49		+0,02
6	0,4458	» = »	0,6038	25,49		+0,02
7	0,5572	» = »	0,7541	25,47		—
8	0,6687	» = »	0,9058	25,49		+0,02
9	0,8916	» = »	1,2070	25,47		—
10	0,1337	10 cm³ = 0,0456	0,1808	25,45		−0,02
11	0,1560	15 » = 0,0696	0,2112	25,45		−0,02
12	0,5778	20 » = 0,0912	0,7838	25,53		+0,06
13	0,1337	20 » = 0,0912	0,1814	25,52		+0,06
14	0,2229	20 » = 0,0912	0,3017	25,45		−0,02

1 cm³ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ = 0,00456 g Al.

Tabloul nr. 3

Separarea Cu de Fe+Al

Nr. crt.	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ g	Soluţie de $FeCl_3 6H_2O$ g Fe	Soluţie de $Al(NO_3)_3 9H_2O$ g Al	$[CuPy_2(SCN)_2]$ g	Găsit %	Calculat %	Diferenţa %
1	0,1603	5 cm³ = 0,0467	5 cm³ = 0,0228	0,2174	25,52	25,47	+0,05
2	0,2110	10 » = 0,0932	10 » = 0,0456	0,2854	25,46		+0,01
3	0,4256	10 » = 0,0932	10 » = 0,0456	0,5783	25,57		+0,10
4	0,1514	15 » = 0,1390	15 » = 0,0696	0,2056	25,55		+0,08
5	0,1844	10 » = 0,0932	10 » = 0,0456	0,2498	25,49		+0,02
6	0,1621	10 » = 0,0932	—	0,2193	25,46		−0,01
7	0,1046	10 » = 0,0932	—	0,1415	25,46		−0,01

1 cm³ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ = 0,00932 g Fe.
1 cm³ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ = 0,00456 g Al.

Tabloul nr. 4

Separarea cuprului de fier şi aluminiu

Nr. crt.	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Soluţie de $FeCl_3 6H_2O$ şi soluţie de $Al(NO_3)_3 9H_2O$	Suma Fe_2O_3 + Al_2O_3 calculat g	Suma Fe_2O_3 + Al_2O_3 găsit g	Diferenţa g	$[CuPy_2(SCN)_2]$ g	Găsit %	Calculat %	Diferenţa %
1	0,1047	5 cm³ $FeCl_3$ = 0,0682 5 » $Al(NO_3)_3$ = 0,0639	0,1321	0,1323	+ 0,0002	0,1418	25,49	25,47	+ 0,02
2	0,1594	5 cm³ $FeCl_3$ = 0,0682 5 » $Al(NO_3)_3$ = 0,0639	0,1321	0,1323	+ 0,0002	0,2158	25,48		+ 0,01
3	0,0890	5 cm³ $FeCl_3$ = 0,0682 5 » $Al(NO_3)_3$ = 0,0639	0,1321	0,1320	− 0,0001	0,1204	25,47		—
4	0,1245	10 cm³ $FeCl_3$ = 0,1364 5 » $Al(NO_3)_3$ = 0,0639	0,2003	0,2007	+ 0,0004	0,1685	25,48		+ 0,01
5	0,1213	5 cm³ $FeCl_3$ = 0,0682 10 » $Al(NO_3)_3$ = 0,1278	0,1960	0,1963	+ 0,0003	0,1643	25,49		+ 0,02

$T_{Fe_2O_3}$ = 0,01364

$T_{Al_2O_3}$ = 0,01278

CONCLUZII

Această nouă metodă pentru separarea cuprului de fier sau aluminiu sau a ambelor elemente, se bazează pe menţinerea fierului şi a aluminiului sub formă de combinaţii complexe solubile cu sulfosalicilat de sodiu şi precipitarea cuprului sub formă de $[Cu\ Py_2\ (SCN)_2]$.

НОВЫЙ БЫСТРЫЙ И ТОЧНЫЙ МЕТОД ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ЭТИХ ЭЛЕМЕНТОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

По описываемому новому методу отделение меди от железа и алюминия производят при помощи метода, разработанного Г. Спаку и Ж. Диком [13] в виде $[Cu\ Py_2(SCN)_2]$, удерживая Fe и Al в растворе в виде комплексных растворимых соединений при помощи сульфосалицилата натрия. В фильтрате можно произвести определение железа и алюминия в виде окисей. Описанный метод дает возможность полного отделения меди в короткий срок с точными результатами.

UNE NOUVELLE MÉTHODE RAPIDE ET PRÉCISE DE SÉPARATION ET DE DOSAGE DU CUIVRE EN PRÉSENCE DU FER ET DE L'ALUMINIUM ET DOSAGE ULTÉRIEUR DE CES ÉLÉMENTS

(RÉSUMÉ)

Au moyen de cette nouvelle méthode, on peut doser le cuivre, rapidement et avec une grande précision, en présence de fer et d'aluminium. Les ions du fer et de l'aluminium sont maintenus en solution, sous la forme des combinaisons complexes solubles avec le sulfosalycilate de sodium. On peut précipiter ensuite le cuivre dans cette solution d'après la méthode G. Spacu et J. Dick [13] sous la forme complexe $[CuPy_2(SCN)_2]$. Dans la solution filtrée, on peut déterminer ensuite le fer et l'aluminium au moyen de l'une des méthodes connues.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Berg, Ztschr. f. Analyt. Chem., 1927, vol. 70, p. 346.
2. — Ztschr. f. Analyt. Chem., 1927, vol. 71, p. 379.
3. — Ztschr. f. Analyt. Chem., 1934, vol. 97, p. 46.
4. F. Ephraim, Ztschr. f. Analyt. Chem., 1932, vol. 88, p. 38.
5. — Ztschr. f. Analyt. Chem., 1933, vol. 91, p. 369.
6. I. R. Schik, C., 1942, vol. II, p. 1271.
7. — Z. F. Anal. Chem., 1938, vol. 113, p. 289.
8. J. A. Curtius, C., 1942, t. I, p. 2305.
9. R. Berg, Ztschr. f. Analyt. Chem., 1939, vol. 115, p. 207.
10. C. Mahr, Ztschr. f. Analyt. Chem., 1937, vol. 110, p. 209.
11. G. Spacu şi D. Pirtea, Comunicările Acad. R.P.R., t. III, nr. 1—2, ianuarie-februarie 1953, p. 77.
12. N. I. Matwejev, Ztschr. f. Anal. Chem., 1931, vol. 83, p. 210.
13. P. Spacu, Bul. Soc. Chim., 1936, seria 5, t. 3, p. 1061.
14. P. Spacu şi M. Niculescu, Ztschr. f. Anal. Chem., 1939, vol. 116, p. 119.
15. G. Spacu şi J. Dick, Ztschr. f. Anal. Chem., 1939, vol. 116, p. 119; 1927, vol. 71, p. 185.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1–2, 1955

CONTRIBUŢII LA COMBATEREA HELMINTIAZELOR ÎN R.P.R.

NOTA I. SINTEZA HEXIL-RESORCINEI *)

DE

C. N. IONESCU
MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

S. GROSZKOWSKI şi A. SERPER

Problema medicamentelor antihelmintice, în afară de importanţa ei generală, prezintă un interes special pentru ţara noastră, din cauză că îmbolnăvirea cu *Ankylostoma duodenale* este des întîlnită printre minerii din Valea Jiului.

Această clasă de medicamente a fost puţin studiată la noi din punct de vedere preparativ şi lipsa unui medicament bun antihelmintic se resimte foarte mult.

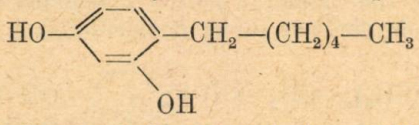
Unul dintre noi, împreună cu colaboratorii, a studiat obţinerea unor medicamente antihelmintice extrase din ferigă, care şi-au găsit o bună aplicare în medicina veterinară [1], [2]. Pentru combaterea parazitozelor la om sînt preferabile produsele de sinteză cu compoziţia chimică bine definită şi efect mai constant.

De aceea, ne-am propus prepararea substanţelor chimice care au sau pot avea aceste proprietăţi.

Interesul imediat a cerut ca în prima fază a cercetărilor să ne concentrăm eforturile asupra preparării unui medicament antihelmintic consacrat şi să elaborăm procesul tehnologic, aşa încît produsul să intre cît mai repede în fabricaţie.

În faza a doua, urmează să preparăm substanţe noi, cu scopul de a găsi produşi mai activi şi mai bine toleraţi, decît cei cunoscuţi pînă în prezent.

Dintre medicamentele întrebuinţate, cel mai bun pare a fi hexil-resorcinolul.



III

Produsul este citat în literatură şi în tratatele de specialitate sovietice şi străine, ca avînd utilizări terapeutice multiple. Este activ contra *Ascaris lumbricoides*, *Enterobus* şi *Ankylostoma duodenale* [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11] şi [12]. Este bine tolerat, nu este toxic, putînd fi administrat şi la copii [12], [13], [15].

*) Comunicare prezentată în şedinţa Secţiunii de ştiinţe tehnice şi chimice a Academiei R.P.R. din 10 octombrie 1954.

A fost introdus în terapeutică după anul 1920 [13], ca un bactericid puternic, fiind întrebuinţat şi astăzi pe scară largă în acest scop [12], [16], [17].

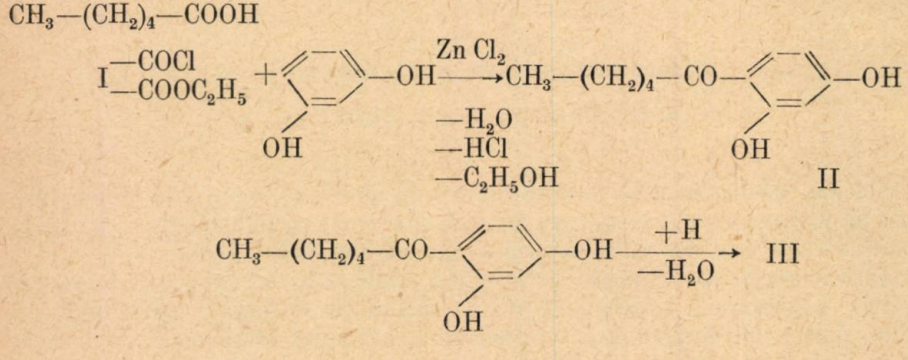
Este înscris în Farmacopeele: sovietică, daneză, americană.

DISCUŢIE ASUPRA METODELOR DE PREPARARE

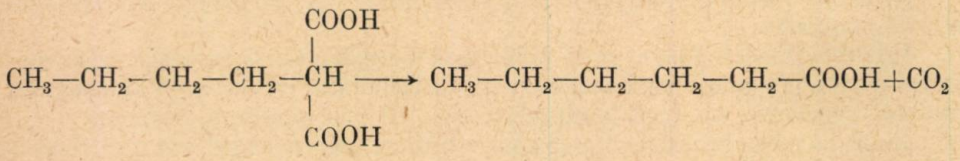
Prepararea hexil-resorcinolului este sumar descrisă în literatură şi cuprinsă în brevete [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25].

Procedeele întrebuinţate sînt următoarele:

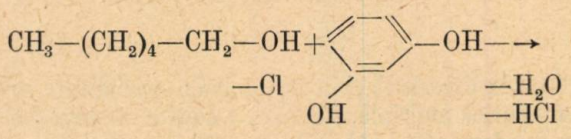
a) Acidul caproic [18], [19], clorura acidului caproic [20] sau caproatul de etil [21] se condensează cu resorcină în prezenţa clorurei de zinc anhidre (reacţia Nencki - Sieber) [26], obţinîndu-se caproil - resorcinol, care apoi este redus cu zinc amalgamat şi acid clorhidric (reacţia Clemmensen) [27], la hexil-resorcinol.



b) Acidul butil-malonic [22] se condensează cu resorcină. Urmează reducerea produsului (II). La început are loc decarboxilarea, apoi reacţia decurge ca mai sus.

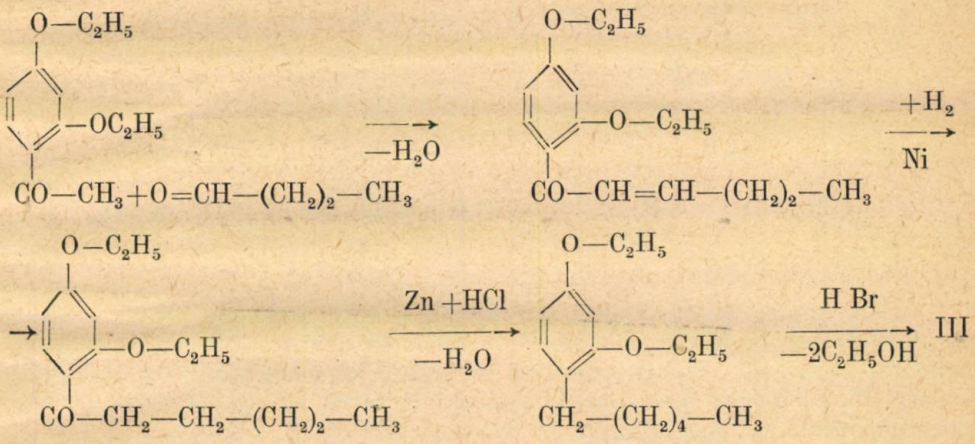


c) Alcoolul hexilic sau halogenura de n-hexil [23] se condensează cu resorcina în prezenţa clorurei de zinc anhidre, acizilor anorganici concentraţi sau pulberei de zinc sau de cupru, obţinîndu-se direct hexil-resorcinol.



d) Dietoxi-acetofenona [24] se condensează cu aldehida butirică, dînd dietoxi-butiliden-acetofenona. Produsul obţinut se reduce catalitic cu nichel, rezultînd dietoxi - caprofenona; apoi urmează reducerea cu zinc amalgamat şi acid clorhidric.

Dietoxi-hexil-benzen tratat cu acid bromhidric suferă acidoliză, dînd hexil-resorcinol.



La prepararea hexil-resorcinolului, am întrebuințat primul din procedeele citate, fiindcă ni s-a părut a fi cel mai simplu, iar materiile prime întrebuințate (acid caproic, sau ester malonic, alcool butilic și resorcină) sînt sau vor fi fabricate în țară.

În procedeul al doilea, izolarea acidului butil-malonic este anevoioasă, produsul fiind ușor solubil în apă și descompunîndu-se ușor.

A treia metodă, după cum este cunoscut, nu poate să dea naștere la un produs unitar, fiindcă în condițiile reacției au loc izomerizări, fapt care scade pronunțat randamentul.

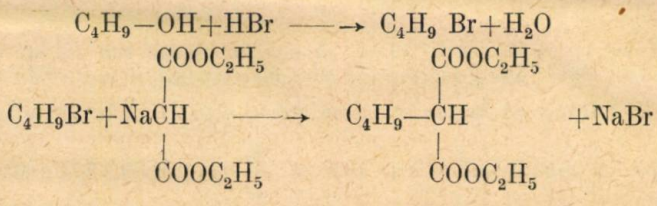
În sfîrșit, a patra metodă este lungă și prin faptul că necesită prepararea specială a materiilor prime; operațiile sînt numeroase și duc de asemenea la scăderea randamentului.

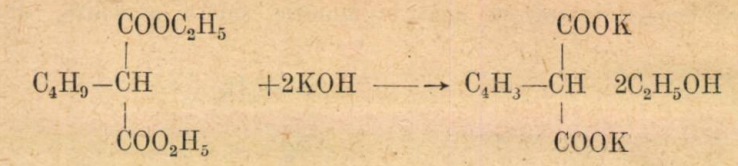
REZULTATELE OBȚINUTE

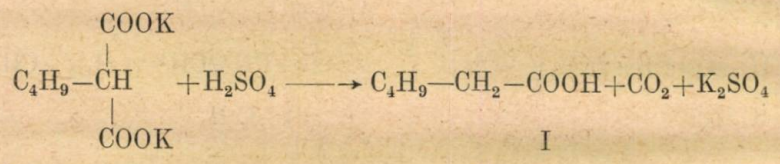
Acidul caproic (I), necesar pentru preparare, a fost obținut pe cale sintetică.

Din considerentele indicate mai sus, am ales metoda bazată pe condensarea bromurei de n-butil cu ester malonic sodat.

Reacția urmează conform cu schema de saponificare a esterului butil-malonic și de decarboxilare a acidului butil-malonic la acid caproic. Reacția este ușor de executat și toate operațiile se efectuează în aceeași aparatură, fără izolarea produșilor intermediari. Randamentul în acid caproic este de 72,7 %, literatura indicînd randamentul de 66—75 % [25]







Acidul caproic obţinut, după deshidratare, a fost condensat cu resorcină în prezenţa de clorură de zinc anhidră [26]. Am făcut diferite încercări, în care am constatat că durata reacţiei trebuie să fie scurtă, iar temperatura cuprinsă între 130 şi 140°. De asemenea este mai bine să se lucreze sub agitare mecanică, iar una din componente să fie în exces.

Am lucrat cu cantităţi echimoleculare de acid caproic, resorcină şi clorură de zinc, fiindcă am reuşit să recuperăm acidul caproic, care nu intră în reacţie.

Randamentul în caproil-resorcinol (II) obţinut este de 59,7 %, literatura indicînd 54—60 % [20], [21], [25].

Am făcut încercări de condensare a caproatului de etil cu resorcină [21], în aceleaşi condiţii, şi am constatat că în urma acestei reacţii se obţine un randament mai mic, produsul obţinut avînd punctul de fierbere mai scăzut.

Nu am încercat condensarea clorurei acidului caproic cu resorcină, fiindcă am considerat că prepararea acestui compus prelungeşte metoda, iar reacţia poate să dea naştere la compuşi secundari.

Caproil-resorcinolul brut a fost redus în prezenţa de zinc amalgamat şi acid clorhidric [27], în mediu hidro-alcoolic [28], [29], la hexil-resorcinol (III).

Din încercările făcute am constatat că mediul de reacţie în care caproil-resorcinolul este solubil scurtează reacţia şi nu este nevoie de agitare. Randamentul este de 88,1 %. Literatura indică 70—95 % pentru produşi similari, iar pentru hexil-resorcinol 76—80 % [21], [27], [28], [29].

În cursul acestor preparări am căutat să elaborăm un procedeu care ar fi cel mai economic. De aceea, am eliminat purificarea produşilor intermediari, iar procesul tehnologic elaborat prevede recuperarea materiilor prime întrebuinţate.

Randamentul faţă de ester malonic este de 37 %.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Acidul caproic (I)

Peste 500 cm³ (circa 11,5 moli) alcool absolut se adaugă sub agitare 23 g (1 atom) sodiu metalic; apoi repede 165 g (1,05 moli) ester malonic (p.f. 4 mm = 75°; p.f. 8 mm = = 85°; $n \frac{20}{D} = 1{,}4142$). Se încălzeşte la un reflux slab, cînd începe adăugarea a 137 g (1 mol) bromură de n-butil (p.f. = 101—102°; $n \frac{20}{D} = 1{,}4398$). Se încălzeşte pînă cînd

reacția amestecului devine neutră la turnesol. Se distilă 400 cm³ etanol, apoi se adaugă 170 g (circa 3 moli) hidroxid de potasiu dizolvat în 170 cm³ apă. Se încălzește la reflux. Se adaugă 200 cm³ apă și se distilă 300 cm³ amestec alcool și apă. Se adaugă din nou 270 g (circa 4 moli) acid sulfuric 95% diluat cu 380 cm³ apă. Se încălzește distilînd în circuit închis amestecul acid caproic cu apă. Acidul caproic este separat, iar apa reîntoarsă în vasul de reacție. Durata totală a preparării, circa 28 ore. Randament în produs brut, 95 g. Produsul se usucă, distilînd cu benzen anhidru. Se culeg 3 fracțiuni: 5 g cu p.f. = 195—199°; $n\frac{20}{D}$ = 1,4170; 72 g cu p.f. = 200—203°; $n\frac{20}{D}$ = 1,4167; 10 g cu p.f. = 205—218°; $n\frac{20}{D}$ = 1,4199. Randament: 72,7%.

Cele 3 fracțiuni împreunate servesc ca materie primă pentru prepararea caproil-resorcinolului.

2,4 - *dihidroxi-1-hexanoil-benzen* (II)

45 g (0,33 mol) clorură de zinc anhidră se introduce sub agitare în 35 g (0,30 mol) acid caproic (p.f. = 195—218°; $n\frac{20}{D}$ = 1,4172) la 120°. Se adaugă dintr-o dată 33 g (0,30 mol) resorcină (p.t. = 109—111°) și se încălzește o oră la 140°. După răcire se adaugă 100 cm³ apă acidulată cu 10 cm³ acid clorhidric de 36% și se separă prin distilare, ca în cazul precedent acidul caproic, neintrat în reacție. Se separă stratul apos, iar produsul se mai spală cu apă. Se obține 35 g substanță brun-roșiatică, uleioasă, care după cîteva ore se prinde în masă.

În cazul purificării, se obțin 28 g substanță alb gălbuie cu p.f. 9 mm = 205—208°; p.f. 3 mm = 184—185°; p.t. = 55—56°.

Oxima are p.t. = 189—191° (din etanol 50%).

Randament 59,7%, calculat față de 26,5 g acid caproic, fiindcă 8,5 g se recuperează.

2,4 - *dihidroxi-1-hexil-benzen* (III)

100 g zinc granulat se aduce sub agitare timp de 10 minute într-o soluție de 150 cm³ apă, 10 g clorură mercurică și 5 cm³ acid clorhidric 36%. Se separă lichidul, iar zincul se spală cu apă. Apoi se adaugă 100 cm³ acid clorhidric 36%, 50 cm³ apă și 35 g caproil-resorcinol brut (nedistilat), dizolvat în 100 cm³ etanol. Se încălzește la un reflux moderat pînă la reacția negativă pentru caproil-resorcinol cu clorura ferică (caproil-resorcinolul se colorează în roșu-brun, hexil-resorcinolul în galben-verzui). Se extrage de două ori cu 50 cm³ toluen. Soluția toluenică se spală cu apă și se distilă toluenul pînă cînd lichidul din balon atinge temperatura de 160°. Apoi se distilă în vid. Se obțin 23 g produs cristalin, foarte slab galben-verzui, cu p.f. 15—17 mm = 198—205°; p.f. 3—4 mm = 167—171°; p.t. = 65—67°.

Randamentul față de caproil-resorcinol brut 70,5%, față de cel distilat (28 g) 88,1%

Pentru a obține hexil-resorcinolul microcristalin, produsul distilării se triturează cu 50 cm³ benzină normală, apoi se filtrează și se usucă.

Laboratorul de chimie farmaceutică
al Facultății de farmacie,
București

К ВОПРОСУ О БОРЬБЕ С КИШЕЧНЫМИ ПАРАЗИТАМИ В РНР

Сообщение I. СИНТЕЗ ГЕКСИЛРЕЗОРЦИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В данной работе разработано получение лабораторным путем гексилрезорцина, чрезвычайно активного противоглистного средства; фазы: капроновая кислота, капронилрезорцин, гексилрезорцин.

CONTRIBUTION À LA LUTTE CONTRE LES HELMINTHIASES DANS LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

NOTE I. LA SYNTHÈSE DE L'HEXYLE-RÉSORCINE

(RÉSUMÉ)

Au cours des travaux de laboratoire exposés dans la Note présente, on a mis au point la préparation de l'hexyle-résorcine, en passant par les phases: acide caproïque, caproïl-résorcine, hexyle-résorcine.

Le composé obtenu est un médicament antihelminthique très actif.

BIBLIOGRAFIE

1. C. N. Ionescu, Gh. Dinulescu, M. Constantinescu, A. Niculescu şi N. Dulipovici, *Lucrările Sesiunii generale ştiinţifice din 2—12 iunie 1950*. Ed. Acad. R.P.R., 1951, p. 1832.
2. C. N. Ionescu, Comunicările Acad. R.P.R., t. V, nr. 5, mai 1951, p. 425.
3. P. L. Senov, *Kurs farmaţevticeskoi himii*. Medghiz, Moscova, 1952, p. 281.
4. N. V. Kuznețov, Aptecinoe delo, 1953, nr. 5, p. 63.
5. M. F. Reazanova, N. F. Umanova, Pediatria. 1949, nr. 4, p. 50.
6. V. P. Podiapolskaia, Sovețkaia mediţina. 1949, nr. 4, p. 24.
7. O. P. Truhitina, Med. sestra, 1950, nr. 6, p. 20.
8. P. D. Lamson, H. W. Brown, B. H. Robbins et C. B. Ward, J. Ph. Belg., 1933, vol. 15, p. 58.
9. D. M. Molly, J. A. Med. Ass., 1933, vol. 101, p. 1431.
10. B. V. Christensen a H. J. Lynch, Chim. Ind., 1933, vol. 30, p. 1388.
11. M. A. Tubangui, M. Basaca a A. M. Pasco, Chim. Ind., 1935, vol. 34, p. 387.
12. A. Tiffeneau, Paris Méd., 1930, p. 576.
13. A. Leonard, J. A. Med. Ass., 1924, vol. 83, Seria II, p. 2007.
14. Lebeau et G. Courtois, *Pharmacie chimique*. Paris, 1947, vol. 2, p. 1400.
15. B. H. Robbin, Chim. Ind., 1932, vol. 28, p. 1130.
16. A. Beck, Zentrbl. Bacter., 1933, vol. 130, p. 436.
17. C. Revillon, Bull. Soc. Chim. Biol., 1934, vol. 48, p. 1688.
18. A. R. L. Dohme, E. H. Cox a. E. Miller, J.A. Chem. Soc., 1926, vol. 48, p. 1688.
19. N. D. Sharp u. A. R. L. Dohme, Chem. Zentrbl., 1927, vol. 1, p. 1525.
20. E. H. Cox, Rec. Trav. Chim., 1931, vol. 50, p. 848.
21. D. Twiss, Chem. Zentrbl., 1926, vol. 2, p. 1750.
22. J. D. Riedel, Chem. Zentrbl. 1931, vol. 2, p. 3394.
23. H. Hirzel, Chem. Zentrbl., 1926, vol. 1, p. 2584.
24. V. Schilt, Chim. Ind., 1929, vol. 21, p. 1015.
25. *** Org. Synt. New-York, 1943, vol. II.
26. M. Nencki u. N. Sieber, J. prakt. Chem., 1881, vol. 23, Seria 2, p. 147.
27. E. Clemmensen, Ber. d. Chem. Ges., 1913, vol. 46, p. 1837; 1914, vol. 47, p. 56, p. 681.
28. E. L. Martin, *Organic Reactions*. New-York, 1947, vol. 1, p. 163.
29. *** *Sinteza organiceskih preparatov*. Moscova, 1952, vol. III, p. 142.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1–2, 1955

Fsz. 339/16
LEFORDITVA

PRODUSE REFRACTARE FORSTERITICE DIN SERPENTINA CU ADAOS DE DOLOMITĂ*)

DE

AL. BRANISKI

I. INTRODUCERE

1. ISTORIC

Primele produse refractare forsteritice au fost realizate acum vreo două decenii, [1] cu puţin înaintea produselor refractare dolomitice stabilizate.

Zăcămintele de forsterită fiind foarte rare şi neimportante în lumea întreagă, nu s-a putut crea încă, în nici o parte a globului pământesc, o industrie de produse refractare bazată pe forsterită naturală. Toată forsterita folosită în industria refractarelor este obţinută pe cale sintetică.

2. DEFINIŢIE

Forsterita este ortosilicatul de magneziu: $2\,MgO.SiO_2$, care, contrariu metasilicatului de magneziu ($MgO.\,SiO_2$), are o singură formă cristalină, acea rombică, şi punctul de topire de 1 890°C. Ea este deci suprarefractară (temperatura de topire peste 1 790°C) şi serveşte ca substanţă de bază pentru una din cele patru categorii de produse refractare magneziene cunoscute.

Din formula chimică a forsteritei rezultă conţinutul ei în magnezie şi bioxid de siliciu. El este de 57,3% MgO şi 42,7% SiO_2.

3. METODA OBIŞNUITĂ PENTRU OBŢINEREA FORSTERITEI SINTETICE

Pentru a obţine forsterită, în industrie sau laborator, se porneşte de obicei de la un silicat natural de magneziu, ca de exemplu: serpentină, talc, dunită sau olivină. Acestora li se adaugă cantitatea necesară de magnezie (oxid de magneziu, MgO), care poate fi artificială (din apa mării etc.) sau naturală (din magnezită naturală). Amestecurile de materii prime, fin măcinate şi perfect omogenizate se ard la temperaturi înalte, de peste 1 400°C, după care masa rezultată se răceşte încet pentru a uşura cristalizarea forsteritei.

---

*) Comunicare prezentată în şedinţa din 15 octombrie 1954.

4. SCOPUL PREZENTEI LUCRĂRI

Întrucît în Republica Populară Romînă se găsesc zăcăminte imense de serpentină de diferite calităţi, dar nu se găsesc zăcăminte de magnezită şi nu s-a industrializat pînă în prezent încă nici o metodă pentru obţinerea magnezitei sintetice, s-a pus la noi de mult problema de a fabrica refractare forsteritice fără nici un adaos, sau cu alt adaos decît acel de oxid de magneziu.

Refractarele forsteritice obţinute numai din serpentină fără nici un adaos de oxid de magneziu, conţinînd o foarte mare cantitate de enstatit (metasilicat de magneziu, $MgO.SiO_2$, cu punctul de topire 1 557°C, care este un silicat de magneziu nerefractar) nu mai sînt produse suprarefractare, ci simple produse refractare. Ele au o refractaritate mai redusă decît produsele refractare forsteritice obişnuite, obţinute din serpentină cu adaos de oxid de magneziu.

Cum în ţara noastră se găsesc zăcăminte imense de dolomită, ne-am propus a studia fabricarea refractarelor forsteritice din serpentină cu adaos de dolomită (carbonat dublu de magneziu şi calciu). Scopul acestei lucrări a fost de a arăta cum se pot obţine o serie de produse suprarefractare, ca şi produsele forsteritice obişnuite, dar mai ieftine decît acestea şi în orice caz superioare refractarelor forsteritice obţinute numai din serpentină fără nici un adaos magnezian.

Totodată, ne-am mai propus să obţinem la temperatura de 1 450°C, uşor realizabilă în cuptoarele industriale obişnuite, refractare forsteritice fără nici un adaos de fondanţi sau mineralizatori, avînd în vedere rolul de fondant şi mineralizator al calcei conţinute în dolomită.

II. TEORIA FORMĂRII FORSTERITEI DIN SERPENTINĂ CU ADAOS DE DOLOMITĂ

Pentru a înţelege mai bine care sînt reacţiile de formare şi componenţii mineralogici rezultaţi, atunci cînd reacţionează serpentina cu dolomită în amestecuri de diferite proporţii, vom explica mai întîi, în cazul ideal, reacţiile chimice dintre serpentina ideală ($3MgO.\ 2SiO_2.\ 2H_2O$) şi dolomita ideală (carbonat dublu şi echimolecular de magneziu şi calciu: $MgCO_3.CaCO_3$) şi numai apoi vom trece la explicarea reacţiilor a două cazuri practice diferite, experimentate de noi.

1. TEORIA FORMĂRII FORSTERITEI ÎN CAZUL IDEAL

În diagrama din figura 1, care reprezintă sistemul binar $MgO - SiO_2$, vedem că din serpentina ideală calcinată, cu formula de constituţie $3MgO.2\ SiO_2$ şi compoziţia chimică 50,17% MgO şi 49,83% SiO_2, se obţine după arderea la temperaturi destul de înalte (de peste 1 400°C) un produs ceramic cu refractaritatea 1 770°C (conul Seger 35).

Diagrama din figura 2, care reprezintă sistemul ternar $MgO-CaO-SiO_2$, ne arată care sînt componenţii mineralogici ai produselor de reacţie dintre serpentina ideală calcinată şi dolomita ideală calcinată, produse ce se găsesc pe linia de legătură a punctelor respective de pe latura SiO_2-MgO şi latura $MgO-CaO$ a triunghiului echilateral. Vedem că în cazul serpentinei fără adaos de dolomită rezultă numai doi componenţi mineralogici: forsterita $2MgO.SiO_2$, cu punctul de topire 1 890°C şi enstatita $MgO.SiO_2$ cu punctul de topire 1 557°C. Odată cu adăugarea de dolomită

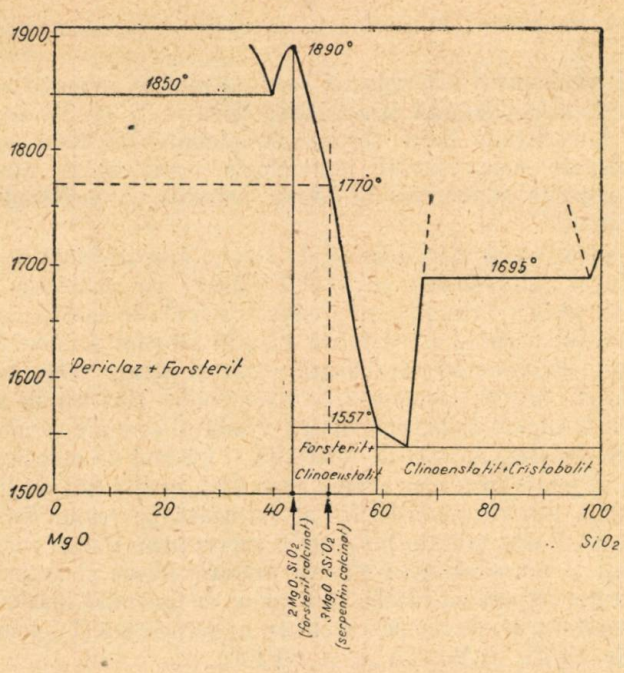


Fig. 1. — Diagramă binară $MgO - SiO_2$.

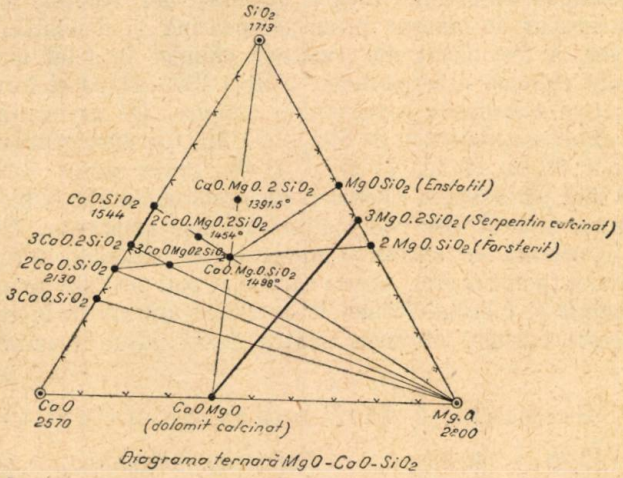


Fig. 2. — Diagramă ternară $MgO - CaO - SiO_2$.

apare al treilea component mineralogic: monticelita $MgO.CaO.SiO_2$ cu punctul de topire 1 498° C.

Acești trei componenți mineralogici coexistă pînă ce raportul amestecurilor de serpentină necalcinată-dolomită necalcinată devine 75 la 25. În acest moment ne găsim la întretăierea liniei serpentină-dolomită cu linia monticelită-forsterită, cînd dispare componentul mineralogic enstatita și rămîn numai doi componenți: forsterita și monticelita. Acest amestec dă produsul cu conținutul maxim de forsterită.

Dacă se continuă a se mări adaosul de dolomită necalcinată peste 25%, apare un nou constituent mineralogic: periclazul (MgO), iar enstatita dispare. După cum se vede, nu putem avea într-un produs forsteritic în același timp și enstatită și periclaz, căci din periclaz și enstatită rezultă imediat forsterită.

Cînd adaosul de dolomită necalcinată crește și atinge valoarea de 40%, față de 60% serpentină nearsă, componenții mineralogici sînt tot în număr de trei, ei se găsesc însă în raport molar echivalent. Produsul ceramic rezultat este compus dintr-un mol de periclaz, un mol de forsterită și un mol de monticelită. Atît timp cît monticelita se poate forma pe seama enstatitei, conținutul de forsterită crește. După ce enstatita dispare, monticelita se formează pe seama forsteritei.

În tabloul nr. 1 sînt arătate proporțiile procentuale dintre componenții mineralogici rezultați și refractaritatea cîtorva produse ideale și anume a produselor obținute numai din serpentina ideală, fără adaos de dolomită ideală și a produselor obținute din amestecurile, de asemenea ideale, de serpentină și dolomită necalcinate în proporție de 85/15, 80/20, 75/25 și 60/40%.

Proporțiile procentuale ale componenților mineralogici rezultați au fost calculate din analizele chimice ale produselor arse. S-a avut în vedere ordinea de preferință a reacțiilor. Mai întîi și pînă la completa consumare a calcei, se formează monticelită, iar apoi se formează forsterită, alături de enstatită sau periclaz, după cum avem un exces de SiO_2 sau un exces de MgO.

Calculul componenților mineralogici rezultați din reacțiile chimice în stare solidă a amestecurilor de materii prime (serpentină și dolomită) în proporțiile indicate mai sus, a fost făcut din analizele chimice în felul următor.

Din formula chimică a serpentinei: $3\,MgO.2SiO_2.2H_2O$ și formula dolomitei: $MgO.CaO.(CO_2)_2$ se calculează compozițiile chimice. De asemenea, se calculează și compozițiile chimice (procentele de SiO_2, CaO, MgO, inclusiv pierderea de calcinare) ale amestecurilor 85/15, 80/20, 75/25 și 60/40. Toate aceste compoziții chimice se recalculează fără pierderea la calcinare, care reprezintă apa și bioxidul de carbon degajat în timpul arderii. Din compozițiile chimice respective, fără pierderea la calcinare, se calculează constituenții mineralogici, utilizînd ultimele valori ale greutăților atomice (nerotunjite). Aceste calcule se mai pot face avantajos, reducînd timpul de calculare și folosind formulele de calcul arătate în lucrarea [2].

Făcînd aceste calcule, obținem pentru cazul ideal rezultatele următoare

Serpentină fără adaos de dolomită

SiO_2	43,35	49,83	Forsterită $2MgO.SiO_2$	58,38%
MgO	43,65	50,17	Enstatită $MgOSiO_2$	41,62%
P.C.	13,00	—		

Refractaritatea 1 770°C (C.S. 35)

Serpentină 85% și dolomită 15%

SiO_2	36,85	45,05	Forsterită	$2MgO.SiO_2$	66,80%
CaO	4,56	5,58	Enstatită	$MgO.SiO_2$	17,63%
MgO	40,38	49,37	Monticelită	$MgO.CaO.SiO_2$	15,57%
P.C.	18,21	—			

Serpentină 80% și dolomită 20%

SiO_2	34,68	43,32	Forsterită	$2MgO.SiO_2$	69,83%
CaO	6,08	7,60	Enstatită	$MgO.SiO_2$	8,97%
MgO	39,29	49,08	Monticelită	$MgO.CaO.SiO_2$	21,20%
P.C.	19,95	—			

La fel se fac calculele și pentru amestecurile: serpentină 75% și dolomită 25%, cît și pentru serpentină 60% și dolomită 40%.

În tabloul nr. 1 sînt redate și sistematizate toate aceste date, rezultate din calcul.

Din acest tablou vedem că prin adăugarea de dolomită la serpentină pînă la 25% dolomită, conținutul de forsterită crește la maximum 72,91%, iar suma componenților mineralogici nerefractari (cu punctul de topire sub 1 580°C) enstatita plus monticelita, scade treptat de la 41,62% la 27,09%. Refractaritatea produselor rezultate crește în consecință de la 1 770°C (C. S. 35) (produsul fără adaos de dolomită) la 1 835°C (C.S. 37—38) (produsul cu 25% adaos de dolomită).

În cazul amestecului 60% serpentină necalcinată cu 40% dolomită calcinată, conținutul de forsterită scade mult și apare în schimb un important, dar mai redus conținut de periclaz (refractaritate 2 800°C), conținutul de component mineralogic nerefractar (monticelită) crește însă simțitor. Produsul rezultat din amestecul 60/40 este nerefractar (1 555°C), iar la temperaturi înalte înmuierea lui sub sarcină este foarte timpurie, din cauza cantității mari de fază lichidă (monticelită). Acest produs nu corespunde deci cerințelor practice.

2. TEORIA FORMĂRII FORSTERITEI ÎN DOUĂ CAZURI PRACTICE EXPERIMENTATE DE NOI

În principiu formarea forsteritei din serpentină naturală cu adaos de dolomită naturală se face în practică la fel ca și în cazul ideal, tratat mai sus, cu singura deosebire că impuritățile serpentinei și dolomitei Fe_2O_3, Al_2O_3 etc. se combină și ele cu MgO sau SiO_2 la temperaturi înalte.

În cazurile noastre avem ca impurități numai Fe_2O_3 și Al_2O_3.

Atît oxidul de fier, cît și cel de aluminiu se combină cu MgO. Primul trece în ferit de magneziu: $MgO.Fe_2O_3$, iar al doilea în aluminat de magneziu, spinel: $MgO.Al_2O_3$. Ambii constituenți mineralogici sînt refractari, punctele lor de topire fiind la 1 780°C respectiv 2 135°C. În consecință tot oxidul de fier se leagă sub formă de ferit și tot oxidul de aluminiu sub formă de aluminat de magneziu.

Componenții mineralogici caracteristici, care modifică apreciabil refractaritatea produselor, sînt componenții mineralogici ai cazului ideal: forsterita, enstatita, periclazul și monticelita.

În primul caz practic (tabloul nr. 2) am ales o serpentină naturală cu raportul MgO/SiO_2 mai apropiat de acel al serpentinei ideale și o dolomită naturală cu raportul MgO/CaO foarte apropiat de acel al dolomitei ideale; iar în al doilea caz practic (tabloul nr. 3) am luat o serpentină naturală mai bogată în MgO și mai săracă în SiO_2 decît prima serpentină naturală și o dolomită naturală ceva mai calcaroasă decît prima dolomită naturală. Calculul componenților mineralogici rezultați s-a făcut ca și în cazul ideal.

În tablourile nr. 2 și 3 sînt arătate variațiile componenților mineralogici rezultați și refractaritățile acelorași amestecuri (85/15, 80/20, 75/25 și 60/40) ca și în cazul ideal, de data aceasta a două serpentine și a două dolomite naturale, cu compozițiile chimice indicate în aceste tablouri.

Facem abstracție de feritul și aluminatul de magneziu, care nu influențează prea mult refractaritatea produselor rezultate.

Din tabloul nr. 2 vedem că, prin adăugarea de dolomită pînă la 25%, conținutul de forsterită crește ca și în cazul ideal, pînă la un maximum, de data aceasta, de 56,81%, iar suma componenților nerefractari, enstatita și monticelita, scade treptat, de asemenea ca și în cazul ideal. Refractaritățile produselor rezultate cresc în consecință, ca și în cazul ideal de la 1 760°C la 1 825°C. Pentru amestecul 60% serpentină cu 40% dolomită concluziile sînt aceleași ca și în cazul ideal.

Din tabloul nr. 3 vedem că, adăugînd serpentinei 15% dolomită, conținutul de forsterită crește și suma componenților nerefractari scade. Enstatita dispare, și apare în schimb puțin periclaz, care mărește bineînțeles refractaritatea produsului rezultat. Adăugînd serpentinei mai departe, din ce în ce mai multă dolomită, 20, 25 și 40%, vedem că conținutul de forsterită scade, dar crește în schimb conținutul de periclaz (refractarizantul cel mai puternic). Conținutul de component nerefractar (monticelita) crește însă în același timp continuu.

Refractaritățile produselor rezultate din amestecurile 85/15, 80/20 și 75/25 cresc treptat ca și în cazul ideal.

Pentru amestecurile de 60% serpentină cu 40% dolomită, concluziile sînt aceleași ca și în cazul ideal, adică produsul nu poate fi recomandat din cauza conținutului exagerat de mare de monticelită.

Produsul cu un acceptabil conținut de monticelită și totodată cu refractaritatea maximă, de 1 850°C, rămîne și în acest caz produsul rezultat din amestecul a 75% serpentină cu 25% dolomită, ca și în cazurile precedente.

Atît în cazul ideal, cît și din cele două cazuri practice, analizate mai sus, reiese clar că refractaritatea produselor forsteritice rezultate crește atunci, cînd adăugăm serpentinelor pînă la 25% dolomită fin măcinată.

III. CONFIRMAREA TEORIEI ÎN PRACTICĂ

La prima vedere pare curios faptul că, în lipsă de oxid de magneziu, nu s-a gîndit nimeni pînă în prezent să încerce realizarea produselor refractare forsteritice, din serpentină sau alt silicat de magneziu natural, prin adăugarea de dolomită.

Cum se explică acest fapt?

Fiind evident că produsele forsteritice obținute din silicați de magneziu naturali cu adaos de dolomită nu pot fi de o calitate mai bună decît produsele forsteritice,

obținute după metoda clasică, în țările cu zăcămintele de magnezită sau cele producătoare de magnezie sintetică, nu a existat vreun interes pentru astfel de încercări.

Pe de altă parte, toate încercările care s-au făcut ocazional, atît în alte țări, cît și în R.P.R., au dus toate la rezultate negative. Cauza nereușitei a fost faptul că amestecurile au fost făcute cu prea mari adaosuri de dolomită, sau că arderea s-a făcut la temperaturi prea joase (sub 1 450°C) sau că materiile prime au fost insuficient de fin măcinate și cu totul imcomplet omogenizate, astfel că reacțiile chimice respective în stare solidă n-au putut merge pînă la capăt.

Fără a urmări fondul problemei, s-au făcut la noi în țară amestecuri de serpentină cu dolomită, pînă la 90% dolomită. Cercetătorii [3] susțin că amestecînd 80% serpentină cu 20% dolomită se obține un produs care se dezagregă (transformă în praf), ceea ce în condiții normale de lucru (măcinare fină, amestecare și omogenizare suficientă) nu se întîmplă. Ei mai anunță că refractaritatea acestui produs, precum și aceea a amestecurilor de 70% dolomită cu 30% serpentină și 80% dolomită cu 20% serpentină (din domeniul dolomitei stabilizate, cu un punct de topire foarte ridicat), ar fi mai mică decît refractaritatea serpentinei, ceea ce nu corespunde cu realitatea.

1. OBȚINEREA DE PRODUSE REFRACTARE FORSTERITICE DIN SERPENTINĂ CU ADAOS DE DOLOMITĂ

Am obținut produse refractare forsteritice, cu refractarități între 1 790 și 1 850°C (C.S. 36; C.S. 38), din serpentine indigene și adaos de 15—25% dolomite indigene, cu compozițiile chimice indicate în tablourile nr. 2 și 3, lucru care poate fi realizat fără dificultăți practice, de oricine.

Analiza microscopică a produselor rezultate a arătat prezența componenților mineralogici enumerați în tablourile nr. 2 și 3.

Prin aceasta s-a confirmat în practică teoria formării forsteritei din serpentină cu adaos de dolomită, teorie dezvoltată mai pe larg în capitolul II.

Atît teoria, cît și practica, ne arată deci că, prin adăugarea de 15—25% dolomită la serpentină, refractaritatea produsului rezultat crește și că se obțin astfel produse refractare forsteritice ameliorate.

Cele enunțate mai sus sînt bineînțeles principial valabile și pentru ceilalți silicați naturali de magneziu ca: olivina, dunita și altele.

În cazurile amestecurilor ideale, de serpentină și dolomită fără impurități, avem la ardere peste 1 450°C, cu condiția ca măcinarea să fi fost foarte avansată și omogenizarea perfectă, următoarele reacții chimice în stare solidă:

a) Serpentina fără adaos de dolomită

$$\underset{\text{(Serpentină)}}{3MgO.2SiO_2.2H_2O} = \underset{\text{(Forsterită)}}{2MgO.SiO_2} + \underset{\text{(Enstatită)}}{MgO.SiO_2} + \underset{\text{(apă)}}{2H_2O}$$

100% 58,38% 41,62% dispare

Rezultă deci foarte multă enstatită (nerefractară) cu punctul de topire 1 557°C.

b) Amestec de 75% serpentină cu 25% dolomită

$$\underset{\text{(serpentină) 75\%}}{2\,(3MgO.2SiO_2.2H_2O)} + \underset{\text{(dolomită) 25\%}}{MgO.CaO.2CO_2} =$$

$$\underset{\text{(forsterită) 72,91\%}}{3\,(2MgO.SiO_2)} + \underset{\text{(monticelită) 27,09\%}}{MgO.CaO.SiO_2} + \underset{\text{(apă)}}{4H_2O} + \underset{\text{(bioxid de carbon)}}{2CO_2}$$

Rezultă deci relativ puțină monticelită (nerefractară) din care cauză produsul are o refractaritate mare.

c) Amestec de 60% serpentină cu 40% dolomită

$$\underset{\text{(serpentină) 60\%}}{3MgO.2SiO_2.2H_2O} + \underset{\text{(dolomită) 40\%}}{MgO.CaO.2CO_2} =$$

$$\underset{\text{(forsterită) 41,69\%}}{2MgO.SiO_2} + \underset{\text{(periclaz) 11,95\%}}{MgO} + \underset{\text{(monticelită) 46,36\%}}{MgO.CaO.SiO_2} + \underset{\text{(apă)}}{2H_2O} + \underset{\text{(bioxid de carbon)}}{2CO_2}$$

Rezultă deci excesiv de multă monticelită (nerefractară) cu punctul de topire 1 498°C, care scade simțitor refractaritatea produsului acesta devenind nerefractar.

În laborator au fost obținute de noi produse refractare forsteritice, din serpentină cu ados de dolomită, în felul arătat mai jos.

a. *Șamotizarea materiilor prime*

Atît serpentinele, cît și dolomitele indigene, cu compozițiile chimice indicate în tablourile nr. 2 și 3, au fost în prealabil uscate, iar apoi măcinate fin, astfel ca ele să treacă complet prin sita cu 900 de ochiuri/cm² (granule maxime, 0,2 mm⌀) și să lase un reziduu maxim de 10% pe sita cu 4900 ochiuri/cm² (granule maxime 0,088 mm).

Serpentinele și dolomitele fin măcinate au fost intim amestecate în proporțiile arătate în tablourile nr. 2 și 3, iar amestecurile au fost perfect omogenizate. Pentru accelerarea forsteritizării în timpul arderii, nu s-a adăugat nici un fel de mineralizator după cum se obișnuiește la fabricarea produselor refractare forsteritice, deoarece s-a avut în vedere că oxidul de calciu din dolomită va juca rolul de mineralizator, similar calcei, care se adaugă cuarțitelor cu scopul de a accelera tridimitizarea în cazul produselor refractare silica.

S-a constatat că amestecurile de serpentină cu dolomită se pot fasona fără liant, prin simplă adăugare de apă și presare. După uscare, probele presate au fost arse pentru șamotizare într-un cuptor cu gaz metan de aproximativ 0,3 m³ spațiu de ardere, la temperatura de 1 500°C. Această temperatură a fost atinsă după 48 ore de preîncălzire și încălzire intensă. A urmat menținerea temperaturii de 1 500°C timp de 5 ore și răcirea treptată în alte 30 de ore. În total, arderea pentru șamotizarea probelor și răcirea cuptorului a durat 83 de ore.

b. *Caracteristicile tehnologice ale şamotelor forsteritice obţinute*

Contracţia la ardere variază între 16,23 şi 33,76%, crescînd cu adaosul de dolomită, prima valoare fiind pentru serpentină fără adaosul de dolomită.

Greutatea specifică: 3,45—3,52 g/cm³.

Greutatea volumetrică: 2,72—2,94 g/cm³.

Absorbţia pentru apă este de 10,16 şi 10,72% pentru serpentinele fără adaosuri şi de 1,09—1,87% pentru amestecurile de serpentină cu 15—25% dolomită.

Porozitatea aparentă este de 4—6% pentru amestecuri şi de 26% pentru serpentinele fără adaosuri.

Porozitatea totală este de 6—9% pentru amestecuri şi de 27% pentru serpentinele fără adaosuri.

Rezistenţa la compresiune este de 952—1 142 kg/cm² pentru amestecuri şi de 383, respectiv 415 kg/cm², pentru serpentinele fără adaosuri.

Refractaritatea este cea arătată în tablourile nr. 2 şi 3.

c. *Prelucrarea şamotelor forsteritice pentru obţinerea produselor refractare respective*

Şamotele forsteritice obţinute au fost astfel măcinate, ca să se realizeze uşor, următoarea granulometrie optimă:

50% granule între 2 şi 5 mm ⌀,
10% " " 0,2 şi 2 mm ⌀,
şi 40% " fine sub 0,2 mm ⌀.

Maselor ceramice, cu granulometria optimă, li s-a adăugat 7,5% sulfit de celuloză cu densitatea 1,025, ca liant. Ele au fost apoi fasonate la presa hidraulică (presare la 500 kg/cm²).

După uscare, probele au fost arse în acelaşi cuptor cu gaz metan ca şi probele pentru şamotizare, la aceeaşi temperatură de 1 500°C şi în aceleaşi condiţii (aceeaşi curbă de ardere).

S-au obţinut astfel produse refractare forsteritice din serpentină cu adaos de dolomită.

2. CARACTERISTICILE TEHNOLOGICE ALE PRODUSELOR REFRACTARE FORSTERITICE OBŢINUTE

Contracţia la ardere variază între 0,58 şi 0,96%.

Greutatea specifică: 3,46—3,56 g/cm³.

Greutatea volumetrică: 2,79—2,97 g/cm³.

Absorbţia pentru apă: 2,18—3,30%.

Porozitatea aparentă: 5—9%.

Porozitatea totală: 6—10%.

Rezistenţa la compresiune: 980—1 216 kg/cm².

Rezistenţa la şocuri termice: 10—22 cicluri. (Incălzire la 950°C şi răcire în aer).

Refractaritatea: aceeaşi ca şi a şamotelor forsteritice, arătată în tablourile nr. 2 ş i 3.

IV. CONCLUZII

Atît din caracteristicile tehnologice ale şamotelor forsteritice, cît şi din caracteristicile noilor produse refractare forsteritice, se vede că prin adăugarea de 15—25% dolomită la serpentină se ameliorează simţitor calităţile ceramice ale produselor rezultate.

Într-adevăr cresc: refractaritatea, greutatea specifică şi greutatea volumetrică, iar absorbţia şi porozitatea scad.

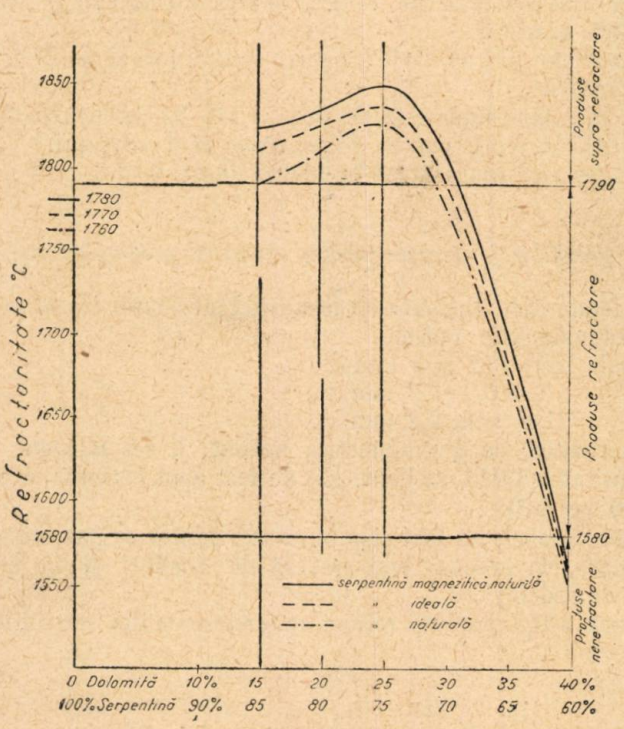


Fig. 3. — Influenţa adaosului de dolomită la serpentină asupra refractarităţii produselor rezultate.

Din cauza sinterizării mai avansate (absorbţia extrem de redusă), produsele rezultate au o rezistenţă la compresiune mărită şi în genere rezistenţe mecanice (de exemplu rezistenţă la uzură prin frecare şi altele) mai mari decît produsele forsteritice obişnuite, obţinute din serpentină cu adaos de oxid de magneziu.

Rezistenţa la şocuri termice este mai puţin bună decît la produsele forsteritice obişnuite, totuşi ea este satisfăcătoare, adică mai bună decît rezistenţa la şocuri termice a produselor refractare magnezitice sau a produselor refractare silica.

Din figura 3 se vede care este influenţa adaosurilor de dolomită la serpentină asupra refractarităţii produselor forsteritice rezultate.

Această influenţă este foarte favorabilă. Într-adevăr în timp ce produsele forsteritice obţinute din serpentină, fără adaosuri, sînt numai produse refractare,

produsele forsteritice obținute din serpentine, cu adaos de 15—25% dolomită, sînt toate produse suprarefractare.

Adaosurile de dolomită la serpentină încep să fie dăunătoare produselor forsteritice rezultate, numai atunci cînd ele trec de 25%. Adăugînd dolomită, în loc de oxid de magneziu, la serpentine, putem obține în cuptoarele industriale obișnuite (temperatura maximă 1 450—1 500°C), produse forsteritice suprarefractare, fără ajutorul vreunui mineralizator.

În linii mari, se poate spune că lucrarea de față permite grabnică punere în valoare a imenselor zăcăminte de serpentină și dolomită din R.P.R., zăcăminte rămase aproape neexploatate pînă în prezent. Ea dă posibilitatea să se obțină în viitor renumitele produse refractare forsteritice și fără oxid de magneziu, de care țara noastră are atît de mare nevoie și care nu se va putea obține atît de curînd și de o calitate superioară, pe cale industrială, dintr-o serie întreagă de motive.

Dintre produsele suprarefractare magneziene bazice, produsele forsteritice fiind cele mai puțin bazice, aproape neutre, ca și produsele refractare argiloase (așa-numite de șamotă), primele ar putea înlocui cu ușurință, în foarte multe cazuri, pe cele din urmă.

Cum țara noastră duce foarte mare lipsă de argile refractare de calitate superioară (argile cu o refractaritate de 1 750 sau 1 770°C, respectiv C.S. 34 sau 35), prin fabricarea pe scară mare a produselor forsteritice, obținute din serpentine cu adaos de dolomită, s-ar putea înlătura ușor marea criză de argile refractare superioare din R.P.R., pentru care nu s-a găsit timp de atîtea decenii nici un remediu.

V. RECOMANDĂRI

Avînd în vedere nu numai refractaritatea, dar și înmuierea sub sarcină la temperaturi înalte, a produselor forsteritice obținute din serpentine cu adaos de dolomită, recomandăm ca pentru serpentinele normale, adaosul de dolomită să fie de 25%, iar pentru serpentinele magnezitice, adaosul de dolomită să fie de 15% și nu mai mare. Motivul acestor recomandări este ca produsele forsteritice rezultate să conțină un procent cît mai redus de componenți mineralogici nerefractari, în cazul de față monticelită și enstatită, după cum reiese din tablourile nr. 2 și 3.

Mai recomandăm să nu se încerce în zadar înlocuirea produselor refractare forsteritice obișnuite, obținute prin adăugare de oxid de magneziu la serpentină sau alți silicați de magneziu naturali, prin produse refractare forsteritice obținute din serpentină cu adaos de dolomită.

La fel a nu se înlocui prin produse refractare forsteritice obținute din serpentină cu adaos de dolomită, nici produsele refractare bazice magneziene (magnezitice, dolomitice sau magnezito-dolomitice) și nici produsele refractare silica.

Menirea acestora din urmă este cu totul alta și anume de a înlocui, în primul rînd, produsele refractare argiloase, obișnuite și superioare, neutre și bazice.

Domeniile de utilizare rațională a noilor produse refractare forsteritice (monticelito-forsteritice) rămîn și în acest caz extrem de multe și foarte vaste.

Tabloul nr. 1

Serpentină ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)		Dolomită ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$)	Componenți mineralogici rezultați	Temp. de topire	Serpentină fără dolomită	Amestec serpentină/dolomită			
						85/15	80/20	75/25	60/40
SiO_2	43,35%	—	Forsterit ($2MgO \cdot SiO_2$)	1890°	58,38	66,80	69,83	72,91	41,69
CaO	—	30,41	Enstatit ($MgO \cdot SiO_2$)	1557°	41,62	17,63	8,97	—	—
MgO	43,65	21,86	Periclaz (MgO)	2800°	—	—	—	—	11,95
P.C.	13,00	47,73	Monticelit ($MgO \cdot CaO \cdot SiO_2$)	1498°	—	15,57	21,20	27,09	46,36
Total	100%	100%	Refractaritatea	°C	1770	1810	1825	1835	1555

Tabloul nr. 2

Serpentină naturală		Dolomită naturală	Componenți mineralogici rezultați	Temp. de topire	Serpentină fără dolomită	Amestec serpentină/dolomită			
						85/15	80/20	75/25	60/40
SiO_2	35,45%	2,18	Forsterit ($2MgO \cdot SiO_2$)	1890°	41,86	51,99	54,40	56,81	30,53
Fe_2O_3	9,43	0,67	Enstatit ($MgO \cdot SiO_2$)	1557°	42,83	17,92	9,97	2,02	—
Al_2O_3	0,48	0,48	Periclaz (MgO)	2800°	—	—	—	—	10,42
CaO	—	30,10	Ferit de magneziu ($MgO \cdot Fe_2O_3$)	1780°	14,49	13,14	12,62	12,10	10,47
MgO	36,14	21,27	Spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$)	2135°	0,82	0,94	1,00	1,06	1,21
P.C.	18,56	45,20	Monticelit ($MgO \cdot CaO \cdot SiO_2$)	1498°	—	16,01	22,01	28,01	47,37
Total	100,06%	100,26%	Refractaritatea	°C	1760	1790	1810	1825	1550

Tabloul nr. 3

Serpentină naturală		Dolomită naturală	Componenți mineralogici rezultați	Temp. de topire	Serpentină fără dolomită	Amestec serpentină/dolomită			
						85/15	80/20	75/25	60/40
SiO_2	31,65%	1,35	Forsterit ($2MgO \cdot SiO_2$)	1890°	62,87	66,07	57,39	48,71	19,42
Fe_2O_3	8,40	0,92	Enstatit ($MgO \cdot SiO_2$)	1557°	19,58	—	—	—	—
Al_2O_3	2,32	0,02	Periclaz (MgO)	2800°	—	0,93	4,00	7,06	17,81
CaO	0,19	31,64	Ferit de magneziu ($MgO \cdot Fe_2O_3$)	1780°	12,93	11,77	11,35	10,93	9,57
MgO	38,98	20,55	Spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$)	2135°	3,98	3,54	3,39	3,25	2,79
P.C.	18,68	45,90	Monticelit ($MgO \cdot CaO \cdot SiO_2$)	1498°	0,64	17,69	23,87	30,05	50,41
Total	100,22%	100,38%	Refractaritatea	°C	1780	1825	1835	1850	1560

ФОРСТЕРИТОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ ИЗ СЕРПЕНТИНА С ДОБАВКОЙ ДОЛОМИТА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В данной работе показано, сначала теоретически из расчета получающихся минералогических компонентов, какие реакции происходят при 1400—1500° в твердом состоянии между идеальным серпентином ($3MgO.\ 2SiO_2.\ 2H_2O$) и идеальным доломитом ($MgCO_3.\ CaCO_3$) и какими являются реакции двух сортов природного серпентина с добавкой природного доломита в количестве от 15 до 40%.

Затем теория образования форстерита ($2MgO.\ SiO_2$) была проверена на практике на двух сортах местного серпентина. Для этого были получены лабораторным путем два типа форстеритового шамота из серпентина, с добавкой доломита вместо магнезии.

Указываются характерные свойства этих форстеритовых шамотов; описываются полученные из них по обычному методу форстеритовые огнеупоры, отличного качества, с огнеупорностью от 1790 до 1825°, для которых даются технологические характеристики.

Имея в виду большой недостаток огнеупорной глины высокого качества в РНР и тот факт, что описанные новые форстеритовые изделия являются менее огнеупорными, чем магнезитовые, доломитовые или обычные форстеритовые огнеупоры, можно их рекомендовать, в особенности, для замены глинистых огнеупоров высокого качества (нейтральных или основных).

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Двойная диаграмма $MgO — SiO_2$.
Рис. 2. — Тройная диаграмма $MgO — CaO — SiO_2$.
Рис. 3. — Влияние добавки доломита к серпентину на угнеупорность изделий.

PRODUITS RÉFRACTAIRES FORSTÉRITIQUES À PARTIR DE LA SERPENTINE À ADDITION DE DOLOMIE

(RÉSUMÉ)

Ce travail démontre d'abord en théorie, par le calcul des composants minéralogiques résultés, quelles sont à 1400—1500°C, les réactions à l'état solide entre la serpentine ($3MgO.\ 2SiO_2.\ 2H_2O$) et la dolomie ($MgCO_3.\ CaCO_3$), toutes les deux dépourvues d'impuretés, ainsi que les réactions des deux sortes de serpentines naturelles auxquelles on ajoute de 15 à 40% de dolomie naturelle.

On vérifie, en pratique, la théorie de la formation de la forstérite ($2MgO.SiO_2$) à partir de ces deux sortes de serpentine indigène. C'est à ces fins qu'on a obtenu en laboratoire 2 catégories de chamotte forstéritique, en ajoutant à la serpentine de la dolomie au lieu de magnésie.

On indique les propriétés caractéristiques des chamottes forstéritiques qui ont servi à obtenir, par la méthode habituelle, des produits réfractaires forstéri-

tiques de très bonne qualité (réfractarité de 1790 à 1825°C), dont on indique également les caractéristiques tehnologiques.

A cause de la grande pénurie d'argiles réfractaires de qualité supérieure dont souffre la République Populaire Roumaine et étant donné que ces produits nouveaux sont moins réfractaires que les produits de magnésie, de dolomie ou les produits forstéritiques ordinaires, ils sont spécialement recommandés pour remplacer les produits réfractaires argileux supérieurs (neutres et basiques).

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme binaire $MgO-SiO_2$.
Fig. 2. — Diagramme ternaire $MgO-CaO-SiO_2$.
Fig. 3. — L'influence de la dolomie sur la réfractarité de la serpentine.

BIBLIOGRAFIE

1. C. N. Ionescu, V. Siniansky, Al. Braniski şi L. Solomon, Studii şi cercetări de mecanică şi metalurgie, t. II, nr. 1—4, ianuarie—decembrie 1950, p. 131.
2. V. Siniansky, Al. Kissling şi L. Solomon, Studii şi cercetări de mecanică şi metalurgie, t. IV, nr. 1—4, ianuarie—decembrie 1953, p. 26.
3. Şerban Solacolu şi Radu Dinescu. Analele Acad. R.P.R., Secţiunea matematică fizică, chimie, 1950, t. III, mem. 26, p. 593.
4. P. P. Budnikov şi colaboratori, *Tehnologia keramiki i ogneuporov*. Gostroiizdat, Moscova, 1950.
5. J. H. Chesters, *Ogneopori v staleplavilnom proizvodstvo*. Metallurgizdat, Moscova 1948.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1—2, 1955

ASUPRA VALORIFICĂRII COMPLEXE A SERPENTINELOR NICHELIFERE*)

DE

A. IANU şi D. TOTOESCU

Oxidul de magneziu şi nichelul repezintă două produse, care din punct de vedere economic au o importanţă deosebită. Ca materie primă pentru aceste produse ar putea servi şi serpentinele nichelifere. Cu toate că astfel de zăcăminte sînt răspîndite pe glob, totuşi pînă azi nu se cunoaşte vreun procedeu economic, nici pentru extragerea nichelului, nici pentru extragerea magneziului. La noi în ţară se găsesc rezerve însemnate de serpentine nichelifere. Noi ne-am propus să studiem problema valorificării serpentinelor nichelifere indigene, urmărind soluţionarea ei în primul rînd prin extragerea magneziului, iar în al doilea rînd prin extragerea nichelului şi eventual a fierului.

A. PARTEA GENERALĂ

În puţine ţări există zăcăminte de magnezită naturală care constituie materia primă principală pentru fabricarea oxidului de magneziu şi a cărămizilor magnezitice. Majoritatea ţărilor sînt lipsite de aceste resurse naturale şi se pune problema obţinerii oxidului de magneziu din alte materii prime [1].

Dintre materiile prime, care pot fi luate în considerare, sînt următoarele:

Soluţiile mume rămase de la prelucrarea sărurilor din depozitele saline, după separarea sărurilor de potasiu, care au însă inconvenientul că sînt rare.

Apa de mare, din care însă extragerea oxidului de magneziu se poate realiza numai cu instalaţii foarte mari.

Dolomite, din care s-ar putea extrage oxidul de magneziu, însă impurificat cu oxid de calciu, care este dăunător şi compromite calitatea produselor [2].

Utilizarea serpentinelor ar prezenta avantaje; au un conţinut ridicat de oxid de magneziu, conţin în plus nichel şi sînt lipsite de calciu. Cu toate că nichelul este un element foarte căutat, totuşi extragerea lui nu se poate face economic din minereuri cu un conţinut mai mic de 0,7 % [3].

Aşadar, serpentinele nichelifere indigene cu circa 0,2 % nichel, nu pot servi ca materii prime pentru extragerea nichelului, în caz cînd nu se realizează concomitent şi extragerea magneziului.

*) Comunicare prezentată în şedinţa Secţiunii de ştiinţe tehnice şi chimice din 15 noiembrie 1954.

La noi în ţară s-au studiat diferite metode pentru valorificarea serpentinelor. Menţionăm mai jos unele din aceste metode.

S-a încercat extragerea nichelului prin procedeul hidrometalurgic obişnuit cu soluţie de carbonat de amoniu şi amoniac, care nu a dus la rezultate mulţumitoare, datorită mai ales conţinutului mic de nichel.

De asemenea s-a preconizat separarea fierului împreună cu nichelul, prin procedee termometalurgice obişnuite urmărindu-se obţinerea unui aliaj de fier cu circa 2 % nichel. Conţinutul iniţial redus de fier şi nichel, precum şi necesitatea adaosului de alte materiale pentru a forma o zgură corespunzătoare, fac procedeul nerentabil.

O altă soluţie posibilă ar fi şi separarea magnetică a oxizilor de fier; în acest caz însă, o bună parte din nichelul existent nu trece în porţiunea magnetică.

O serie de brevete străine [4] ca şi unele încercări din ţară preconizează dizolvarea serpentinelor în acid sulfuric şi electroliza soluţiilor de sulfat de magneziu obţinute. Rezultă hidroxidul de magneziu, se regenerează acidul sufuric şi s-ar putea separa şi nichelul. Consumul ridicat de curent electric şi o serie de alte inconveniente tehnice nu permit aplicarea practică a procedeului nici în ţările unde curentul electric este ieftin.

Printre alte metode acide, propuse chiar la noi în ţară, este şi aceea, de exemplu, a regenerării acidului sulfuric pe cale termică, ca bioxid de sulf. Regenerarea acizilor este însă o operaţie anevoioasă şi procedeul ar echivala cu funcţionarea în paralel a unei fabrici de acid sulfuric.

S-a propus dizolarea magneziului din serpentine cu sulfat de amoniu prin topire, procedeu studiat pentru extragerea oxidului de aluminiu din caolinuri [5]. Acest procedeu are dezavantajul însă că se produc pierderi mari de amoniac şi este necesară evaporarea unor cantităţi mari de soluţii.

Pentru soluţionarea problemei, după o serie de încercări preliminare, noi ne-am fixat la un procedeu de extracţie pe cale umedă a magneziului şi a nichelului din serpentine, supuse în prealabil unor tratamente termice, care au rolul să uşureze dizolarea magneziului şi a nichelului.

B. EXTRAGEREA MAGNEZIULUI

1. Materiile prime folosite şi principiul metodei

În tabloul nr. 1, dăm analiza serpentinelor studiate, provenite din două regiuni diferite, pentru a vedea mai bine deosebirile condiţionate de natura zăcămîntului. Probele de serpentină erau în prealabil măcinate şi trecute prin sită de 4 900 ochiuri pe cm^2. Analiza este dată la probe în stare naturală şi la probe calcinate la diferite temperaturi, stare în care s-a utilizat pentru majoritatea încercărilor.

Principiul metodei aplicat de noi constă în faptul că hidroxidul de magneziu, ca şi ceilalţi hidroxizi, deplasează mai ales la cald amoniacul din sărurile de amoniu; prin hidroliza silicatului de magneziu, ar putea avea loc acelaşi fenomen avînd ca rezultat formarea sărurilor solubile de magneziu. Dizolvarea oxidului de magneziu liber cum este cel obţinut prin calcinarea dolomitei cu ajutorul sărurilor de amoniu, sulfat sau clorură, este o operaţie bine cunoscută [6]; în cazul nostru pentru a mări reactivitatea serpentinei, mai ales în ceea ce priveşte solubilizarea magneziului, extragerea s-a făcut pe serpentine calcinate.

Tabloul nr. 1

Nr. probei	Proveniența zăcămîntului	Starea materialului	Compoziția chimică, %								
			PC	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Ni	CaO	MgO	CO_2
1	Banat I	Stare naturală	18,64	31,05	1,90	8,40	0,43	0,18	0,19	39,98	2,90
2	Banat I	Calcinat 600°	3,95	36,52	2,25	9,95	0,50	0,21	0,20	46,50	0,55
3	Banat II	Stare naturală	16,94	31,93	1,30	11,20	0,55	0,17	urme	39,10	3,60
4	Banat II	Calcinat 575°	3,80	38,18	1,45	11,40	0,56	0,19	»	45,20	0,17
5	Sebeș I	Stare naturală	14,39	36,44	1,65	8,10	0,20	0,20	»	38,30	0,45
6	Sebeș I	Calcinat 600°	5,06	40,70	1,90	8,90	0,23	0,22	»	42,50	0,45

2. Incercări preliminare

Încercările preliminare s-au făcut numai pe probe de serpentine din Banat în greutate de 1—6 g. În aceste probe s-au variat: felul și cantitatea sărurilor de amoniu destinate extracției și volumul soluției între 50—500 cm^3. De asemenea, s-au variat condițiile operațiilor de extragere, după cum urmează:

— Extragerea s-a făcut în pahare conice prin încălzire pe baia de apă timp de 2 ore și prin agitare la intervale de circa 5 minute, pentru a se evita prinderea materialului de fundul vasului.

— Extragerea s-a făcut prin fierberea soluțiilor, cîte 2 ore prin încălzire directă pe site de azbest și prin agitație la intervale.

Într-o altă serie, probele s-au făcut tot prin încălzire directă pe site de azbest, însă agitîndu-se continuu cu un agitator electric.

În tabloul nr. 2 dăm rezultatele încercărilor; în majoritatea probelor magneziul s-a determinat în soluțiile extrase ca $Mg_2.P_2O_7$

În unele poziții sînt arătate mai multe valori ale randamentelor de extracție, ceea ce arată variațiile posibile în condițiile de încercare. Pentru verificare în unele cazuri s-a făcut și controlul conținutului de magneziu în reziduurile rămase de la extragere.

Se constată că extracția cea mai mică se face la materialul în stare naturală. Extragerea cea mai bună se face în probe calcinate la 550°, pe cînd la cele calcinate la 650° se observă o micșorare a randamentului de extracție.

Dintre sărurile de amoniu utilizate, se obțin randamente de extragere ridicate fie cu azotat de amoniu, fie cu sulfat de amoniu, fie cu un amestec de azotat și de sulfat de amoniu, cu condiția ca aceste săruri să fie în exces față de cantitatea teoretică necesară pentru extragerea magneziului. Amestecul de clorură de amoniu cu azotat sau cu sulfat duce de asemenea la rezultate mulțumitoare. Cu clorura de amoniu singură se obțin însă rezultate de extracție ceva mai slabe.

În ceea ce priveşte tehnica extracţiei, atît prin fierbere obişnuită, cît şi prin fierbere însoţită de agitare mecanică, se obţin rezultate mai bune în comparaţie cu simpla încălzire pe baie de apă.

Tabloul nr. 2

Nr. crt.	Dizolvat cantitatea în g			Greutatea probei g	Volumul soluţiei cm³	Felul extracţiei	Randamentul de extracţie în % din conţinutul MgO total		
							Banat I	Banat I	Banat I
	NH_4Cl	NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$				St. natur.	calcinat 550°	calcinat 650°
1	1	—	—	1	100	Baie apă Fierb.	15,3	42,0	20,6
2	1	—	—	1	100	»	20,4	45,5	21,1
3	2	—	—	1	100	»	—	—	21,7
4	3	—	—	1	100	»	—	—	23,4
5	4	—	—	1	100	»	—	—	24,7
6	5	—	—	1	100	»	—	—	24,4
7	—	1,5	—	1	100	»	—	—	19,6
8	—	2,0	—	1	100	»	—	—	34,9
9	—	—	1,5	1	100	Baie apă	—	38,0; 46,5	—
9a	—	—	1,5	1	500	Fierb.	—	52,3	—
10	—	—	1,5	1	100	»	21,6	47,0;56,3	27,7
11	—	—	1,5	1	100	Fierb. şi agitare	—	49,2;51,4	22,6
12	—	—	2,0	1	50	Fierb.	—	50,0;41,0	—
13	—	—	3,0	1	100	Baie apă	—	41,5;48,8	—
13a	—	—	3,0	1	500	Fierb.	—	61,0	—
14	—	—	3,0	1	100	»	—	64,6;35,4	32,2
15	—	—	3,0	1	100	Fierb. şi agit.	—	46,5;59,0	39,1
16	—	—	4,5	1	100	Fierb.	—	60,3	—
17	—	—	6,0	3	100	»	—	41,8	—
18	—	—	12,0	6	100	»	—	46,8	—
19	1,5	1,5	—	1	100	»	—	—	34,3
20	1,5	—	1,3	1	100	»	—	—	37,0
21	—	1,0	1,0	1	100	»	21,3	45,9	—
22	—	1,5	1,5	1	100	Baie apă	—	48,2;51,3	28,9; 38,5
23	—	1,5	1,5	1	100	Fierb.	—	61,8;57,7	37,8; 43,9
24	—	1,5	1,5	1	100	Fierb. şi agit.	—	61,8	—
25	—	2,0	2,0	1	100	Fierb.	—	62,8	—

Volumul soluţiei în care s-au efectuat extragerile a variat între 50—500 cm³ şi nu constituie un factor determinant al randamentului de extracţie în condiţiile experimentate de noi.

Din încercările preliminare s-au desprins două consecinţe importante şi anume:

Este necesar un studiu mai amplu, asupra influenţei temperaturii de calcinare a materialului.

Pentru obținerea unui randament de extracție mulțumitor, trebuie să se utilizeze o cantitate aproape dublă de săruri de amoniu (sulfat de amoniu) față de cantitatea teoretică necesară.

În operația de extragere este suficientă numai fierberea soluțiilor fără agitarea mecanică.

3. Încercări sistematice pentru extragerea oxidului de magneziu

În urma concluziilor trase, din încercările preliminare am efectuat o serie de încercări sistematice, în care am căutat să menținem cît mai riguros aceleași condiții de lucru pentru a putea obține rezultate cît mai comparabile. In acest

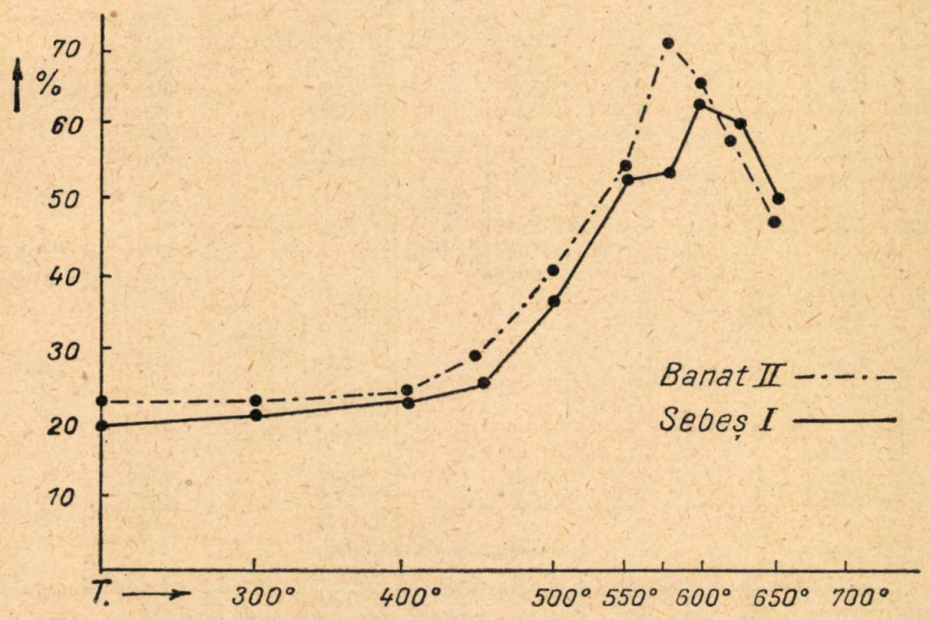


Fig. 1. — Curbele randamentelor de extracție ale oxidului de magneziu în % față de MgO total în funcție de temperatura de calcinare.

scop am pregătit două probe de serpentine, una din Banat, iar cealaltă din Munții Sebeșului, măcinate și trecute prin site de 4 900 ochiuri/cm². Probele s-au calcinat între 300—650° din 50 în 50°, iar în jurul temperaturii de obținere a randamentului optim de extragere, calcinarea s-a făcut din 25 în 25°. Nu s-au mai făcut încercări la temperaturi mai mari de 650°, deoarece chiar din probele preliminare s-a constatat că la 650° are loc o micșorare a randamentului de extracție.

Durata de calcinare era de 2 ore. Probele s-au calcinat într-un strat gros de circa 2 cm și în greutate de 60—80 g , iar după aceea s-au răcit la aer. Toate operațiile s-au făcut în același cuptor și în condiții perfect identice.

Extragerea magneziului s-a făcut cu *sulfat de amoniu* în cantitate de două ori mai mare față de cea teoretică necesară. La probele cu extracție optimă operația s-a repetat cu cantități mai mari de substanțe, variindu-se concentrația

pentru a verifica dacă se obţin aceleaşi rezultate. Operaţia de fierbere a durat cîte 2 ore şi s-a efectuat în vase conice ca şi la încercările preliminare.

În tabloul nr. 3 arătăm rezultatele obţinute.

Tabloul nr. 3

Nr. probei	Temperatura de calcinare °C	Cantitatea de subst. g	Cantitatea de $(NH_4)_2SO_4$ g	Randament de extracţie % din MgO total		Volumul soluţiei cm³	Observaţii
				Banat II	Sebeş I		
1	St. nat.	1	2,5	20,4;24,0	19,6	100	
2	300	1	2,5	23,2;25,4;25,4	18,8;20,6	100	
3	400	1	2,5	23,3	22,1	100	
4	450	1	2,5	28,6	24,7	100	
5	500	1	2,5	38,0	33,8	100	
6	550	1	2,5	53,7	53,6	100	
7	575	1	2,5	70,4	53,2	100	
8	575	10	25,0	68,2 } suma	—	200	
8a	575	×	8,0	10,4 } 78,6 (32,8 din MgO existent)	—	200	Reziduu de la 8
9	600	1	2,5	64,5	62,0	100	
10	600	10,0	25,0	—	60,2 } suma	200	
10a	600	×	—	—	11,5 } 71,7 (28,9% din MgO existent)	200	Reziduu de la 10
11	625	1	2,5	59,0	60,7	100	
12	650	1	2,5	49,7	53,5	100	

4. Discutarea rezultatelor

Din lucrările de extragere a oxidului de magneziu se observă că randamentul de MgO extras depinde de starea iniţială a materialului (temperatură de calcinare).

După unii autori, asemănarea structurii serpentinelor cu caolinul permite să se întrevadă că prin calcinare rezultă o nouă structură intermediară, labilă, sub formă de molecule parţial sau total deshidratate de 3 MgO. 2 SiO_2; această structură, din punct de vedere fizico-chimic, posedă însuşiri liante în contact cu apa şi este mult mai reactivă; fenomenul este asemănător cu cel de la caolinuri [7]. Acest fapt a fost confirmat practic şi prin calcinarea serpentinelor la temperatura de circa 640°, cînd se obţin lianţi cu o rezistenţă mecanică destul de ridicată [8].

Rezultatele de extracţie obţinute de noi pe probele calcinate la diferite temperaturi, sînt în concordanţă cu rezistenţele mecanice obţinute la lianţi din serpentină, de acad. P.P. Budnikov şi colaboratori [9]. Deosebiri mici în ceea ce priveşte temperaturile optime de calcinare arătate în literatură şi cele obţinute de noi (40—70°C) se datoresc fie decalajului dintre însuşirile liante optime şi comportarea la extragere, fie naturii zăcămîntului. La caolinuri este bine cunoscut fenomenul, că temperatura optimă de calcinare trebuie determinată la fiecare zăcămînt în parte [7].

În ceea ce privește randamentul de extragere cu diferite săruri de amoniu, acest fenomen s-ar putea datora unei serii de factori ca: gradului de hidroliză, hidratării ionilor etc.

Volumul soluțiilor în limitele încercate de noi nu joacă un rol determinant. Operația de fierbere asigură eliminarea amoniacului, care poate fi captat.

La repetarea operației de extragere a oxidului de magneziu cu soluții proaspete lipsite de săruri de magneziu, se mai extrag circa 10 % de oxid de magneziu, raportat la total sau circa 30 % raportat la oxidul de magneziu rămas în reziduu (a se vedea probele 8, 8a, și 10a din tabloul nr. 3). Aceasta dovedește că randamentele de extracție pot fi îmbunătățite prin repetarea operației (extracție în baterie).

C. STUDIUL PRECIPITĂRII OXIDULUI DE MAGNEZIU ÎN PREZENȚA SĂRURILOR DE AMONIU

În unele procese industriale, ca de exemplu: prelucrarea sărurilor naturale duble de potasiu și magneziu, se pune problema precipitării magneziului cu amoniac sau carbonat de amoniu. După cum știm, cu acești reactivi utilizați separat nu are loc decît o precipitare parțială și numai cu amestecuri anumite dintre ei se pot obține precipitări mai complete. Un mare număr de brevete au ca obiect tocmai această problemă [10] și în unele se preconizează precipitarea la cald [11], iar în altele la rece, cu frecarea pereților vasului de precipitare [12]. În cazul nostru problema este mai grea, deoarece chiar soluțiile inițiale conțin săruri de amoniu, care s-a adăugat în exces pentru a realiza o extragere cît mai bună a magneziului din serpentine. În această parte a lucrării studiem precipitarea cît mai completă a magneziului, în prezența sărurilor de amoniu.

Pentru a studia această precipitare, am pregătit soluții sintetice de sulfat de magneziu și sulfat de amoniu, prin care se urmărea reproducerea compoziției leșiilor de extragere; acestea la un mol de sulfat de magneziu mai conțin și cîte un mol de sulfat de amoniu. Aceste soluții sintetice au fost tratate apoi cu carbonat de amoniu și amoniac în diferite proporții, pentru a vedea randamentele de precipitare a magneziului sub formă de carbonat bazic de magneziu.

În tabloul nr. 4 dăm compoziția soluțiilor utilizate pentru studiul precipitării magnezului.

Din tabloul nr. 4, se observă că soluția de sulfat de magneziu (seria I) are o concentrație jumătate molară, iar la fiecare mol de sulfat de magneziu mai conține și cîte un mol de sulfat de amoniu. Soluțiile de carbonat de amoniu (seria II) au o concentrație molară în raport cu carbonatul de amoniu și conțin un exces de amoniac.

În urma unui număr limitat de probe calitative s-a trecut la o serie de încercări sistematice, pentru precipitarea magneziului. La început s-a lucrat numai cu primele patru soluții de carbonat de amoniu (seria II A—D), iar ulterior constatîndu-se influența favorabilă a concentrațiilor mai mari de amoniac, s-a trecut la încercări și cu soluțiile E și F.

Pentru încercări, soluțiile din seria I și seria II se pipetau în pahare conice, se amestecau ușor, iar apoi, fie că se lăsau în repaus la temperatură ambiantă, fie că se încălzeau la 50—60 °. Probele se filtrau de-abia după răcire. După filtrare, precipitatul se spală cu soluția de carbonat de amoniu și amoniac (Seria II, soluția C), pentru a se evita cît mai mult dizolvarea carbonatului bazic de magneziu. În precipitat conținutul de magneziu se determină fie prin calcinare ca MgO, fie prin dizolvare în HCl și dozare ca $P_2O_7Mg_2$.

Tabloul nr. 4

Seria I. **Compoziția soluțiilor de sulfat de magneziu și sulfat de amoniu**

Nr. probei	Soluția	Soluția sintetică de sulfat de magneziu și sulfat de amoniu		
		$MgSO_4 7H_2O$ g/l	$(NH_4)_2SO_4$ g/l	Compoziția molară/l
1	$MgSO_4$ și $(NH_4)_2SO_4$	123,2	66	$\frac{m}{2} MgSO_4 \frac{m}{2} (NH_4)_2SO_4$

Seria II. **Compoziția soluțiilor de carbonat de amoniu și amoniac**

Nr. probei	Soluția	Carbonat de amoniu g	Soluție NH_3 de 25% cm^3	Moli/l
2	A	78,0	38	$(NH_4)_2CO_3$
3	B	78,0	76	$(NH_4)_2CO_3 + \frac{1}{2}NH_3$
4	C	78,0	115	$(NH_4)_2CO_3 + NH_3$
5	D	78,0	189	$(NH_4)_2CO_3 + 2NH_3$
6	E	78,0	266	$(NH_4)_2CO_3 + 3NH_3$
7	F	78,0	305	$(NH_4)_2CO_3 + 3{,}5NH_3$

Tabloul nr. 5

Nr. probei	Soluție de $MgSO_4$ și $SO_4(NH_4)_2$ cm^3	Soluție de: $(NH_4)_2CO_3$ și NH_3		Probe la rece		Probe la cald			Observații
		Notație	cm^3	Timp h	Rand. pp. MgO% din total	Temperatura °C	Timp h	Rand. pp. MgO% din total	
1	50	A	25	1—24	Zero	50—60	1	Zero	—
2	50	B	25	1—24	»	50—60	1	»	În proba la rece după 5 zile a pp. 12% MgO.
3	50	C	25	1—24	»	50—60	1	»	În proba la rece după 5 zile a pp.
4	50	D	25	1	8,74;14,80	50—60	1	31,7 68,8 44,9	După filtrare soluția se tulbură intens.
5	25	A	25	—	—	—	1 2	26,94 23,4	—
6	25	B	25	—	—	—	1 2	43,28 16,32	—
7	25	C	25	—	—	—	1 2	65,8 53,64	—
8	25	D	25	—	—	—	1 2	69,0 53,2	—

În tabloul nr. 5 dăm rezultatele primei serii de încercări.

În tabloul nr. 5 pentru unele poziții s-au indicat cîte 2-3 valori, obținute la probe repetate în aceleași condiții și se constată variații mari.

Din probele nr. 1—3 unde prin amestecarea soluțiilor sintetice (seria I și seria II — Tabloul nr. 4) se obțin concentrații echimoleculare de sulfat de magneziu și carbonat de amoniu, în prezența sulfatului de amoniu, se constată că nu are loc precipitarea magneziului nici la rece, nici la încălzire pînă la 60°. De asemenea s-a constatat că nu are loc precipitarea magneziului atunci cînd amestecarea se face într-o astfel de proporție, încît la un mol de sulfat de magneziu se găsește mai puțin de un mol de carbonat de amoniu.

La proba nr. 4, deși avem numai concentrații echimoleculare de sulfat de magneziu și carbonat de amoniu, totuși avînd un exces de amoniac are loc precipitarea carbonatului bazic de magneziu. De asemenea are loc precipitarea magneziului la probele nr. 5—6, unde pentru un mol de sulfat de magneziu s-au adăugat doi moli de carbonat de amoniu.

Din aceste încercări s-au putut trage următoarele concluzii:

1. Precipitarea la cald se face mult mai bine decît la rece.

2) Precipitarea e cu atît mai completă, cu cît soluțiile de carbonat de amoniu conțin și cantități mai mari de amoniac.

3) Precipitarea este mai bună dacă la un mol de sulfat de magneziu se găsesc doi moli de carbonat de amoniu.

4) Durata de încălzire de $\frac{1}{2}$ h este suficientă; prin încălzirea prelungită a soluțiilor au loc pierderi de amoniac cu descompunerea carbonatului de amoniu, fenomen care duce la redizolvarea parțială sau chiar totală a carbonatului bazic de magneziu precipitat.

5) În urma rezultatelor variate obținute în aceleași condiții de lucru și din cauza faptului că multe probe mai precipitau după filtrare, am ajuns la concluzia că randamentul de precipitare mai depinde de un factor important și anume frecarea pereților vasului de precipitare.

O serie de încercări ne-au arătat că prin frecareă directă a pereților vasului, cu baghetă de sticlă este accelerată precipitarea, însă se formează cristale foarte aderente, care se îndepărtează greu de pe pereți. Prin frecarea pereților cu ajutorul unei baghete protejată cu cauciuc are loc o precipitare intensă, fără ca precipitatul să adere pe pereții vasului. Agitarea soluției fără frecarea pereților are o influență neglijabilă asupra precipitării.

În încercările ce urmează, conform constatărilor de mai sus, pentru accelerarea și intensificarea precipitării s-a recurs la frecarea intermitentă cu ajutorul baghetei cu cauciuc.

În tabloul nr. 6 sînt arătate rezultatele a două serii de încercări.

O serie de probe nefrecate, încălzite jumătate de oră la 50—60°, dintre care unele s-au filtrat chiar la cald, iar altele s-au filtrat după răcire pentru a vedea influența temperaturii de filtrare.

A doua serie de probe frecate, dintre care unele încălzite, iar altele neîncălzite, pentru a vedea comparativ influența încălzirii și a frecării.

Din tabloul nr. 6 (seria I) se constată că probele încălzite și filtrate la cald dau randamente de precipitare mai slabe, decît cele încălzite și filtrate de-abia după

răcirea soluţiilor; ca o consecinţă a acestui fapt, *toate celelalte probe s-au filtrat numai după răcirea soluţiei.*

De asemenea se observă randamente de precipitare mai mari la probe încălzite şi frecate.

Comparînd rezultatele obţinute în tabloul nr. 5 şi 6, se constată că probele nefrecate şi încălzite, prezintă variaţii inadmisibile, cu toate că ele s-au efectuat în aceleaşi condiţii; ba mai mult la unele se constată precipitări chiar după filtrare. Astfel de variaţii nu se observă în schimb la probele frecate; din aceasta s-a dedus că *procesul de frecare joacă un rol tot atît de important ca şi încălzirea.*

Tabloul nr. 6

Nr. probei	Soluţie de $MgSO_4$ şi $(NH_4)_2SO_4$ cm³	Soluţii de: $(NH_4)_2CO_3+nNH_3$			Seria I. Rand. de pp.% din MgO total pe probe nefrecate încălzite la 50—60°		Seria II. Rand. de pp. % din MgO total	
		Notaţii	cm³	Timp h	Filtrate la rece	Filtrate la cald	Probe frecate şi filtrate la rece	Probe frecate la 50—60° şi filtrate la rece
9	25	A	25	$\frac{1}{2}$	23,4	13,32	—	42,6
10	25	B	25	»	19,1	17,4	—	57,6
11	25	C	25	»	53,64	14,60	51,52	65,20
12	25	D	25	»	53,20	22,40	54,0	79,08
13	25	E	25	»	49,72	—	72,20	85,0
14	25	F	25	»	47,20	—	75,20	92,10

Rezultatele cele mai bune se obţin numai atunci cînd concomitent cu încălzirea se face şi frecarea.

Am considerat că prin aceste încercări am stabilit anumite condiţii pentru precipitarea optimă a magneziului. Dintre aceste condiţii face parte şi necesitatea utilizării unei cantităţi duble de carbonat de amoniu faţă de cantitatea stoechiometrică necesară (conform constatărilor din tabloul nr. 5). De la stabilirea acestui fapt, intervenind un nou parametru şi anume — frecarea pereţilor vasului de precipitare — am urmărit să constatăm dacă nu s-ar obţine totuşi randamente bune la precipitarea magneziului, chiar şi fără adaosul unei cantităţi duble de carbonat de amoniu.

În tabloul nr. 7 se face deci un studiu sistematic asupra influenţei ce exercită diferite proporţii dintre carbonat de amoniu şi sulfat de magneziu. În aceste încercări s-a menţinut constant timpul de ½ oră, iar frecarea s-a făcut intermitent de la începerea încălzirii pînă la răcirea completă a soluţiilor înainte de filtrare. În aceste condiţii s-a studiat de asemenea şi influenţa temperaturii de precipitare.

Din rezultatele arătate în tabloul nr. 7 şi tabloul nr. 6 seria II, se constată că precipitarea optimă a magneziului are loc atunci cînd:

Sînt prezenţi doi moli de carbonat de amoniu la un mol de sulfat de magneziu, deşi chiar în prezenţa a 1,2 moli precipitarea se face deja cu randament ridicat.

Soluţia în care se face precipitarea este mai concentrată în amoniac şi cel mult 50,0 % din amoniacul total e neutralizat cu acidul carbonic.

Precipitarea se face la temperatura de 40—60° cu frecarea intermitentă a pereților pînă la răcirea completă. Se obțin randamente mai slabe, cînd se lucrează la rece sau cînd se depășește temperatura de 60°, deoarece atunci intervine și descompunerea carbonatului de amoniu.

Tabloul nr. 7

Nr. probei	Sol. $MgSO_4$ cm³	Sol. $(NH_4)_2CO_3+nNH_3$		Temperatura °C	Rand. % de pp. din MgO total	Temperatura °C	Rand. % de pp. din MgO total
		Notații	cm³				
15	20	A	16	65—70	27,88	55—60	26,20
16	20	B	16	»	35,08	»	35,20
17	20	C	16	»	48,00	»	52,20
18	20	D	16	»	70,16	»	69,28
19	20	E	16	»	81,48	»	88,80
20	20	F	16	»	82,40	»	91,20
21	20	D	15	65—70	64,00	45—50	71,75
22	20	E	15	»	73,90	»	77,15
23	20	F	15	»	77,50	»	86,65
24	20	A	12	65—70	2,00	55—60	20,15
25	20	B	12	»	16,00	»	40,10
26	20	C	12	»	32,90	»	53,85
27	20	D	12	»	57,75	»	63,50
28	20	E	12	»	72,25	»	71,00
29	20	F	12	»	71,85	»	78,55

Rezultatele obținute de noi sînt în concordanță cu soluțiile preconizate de serie de brevete [12], [11] menționate la începutul acestui capitol, spre deosebire că în cazul nostru, soluțiile inițiale conținînd săruri de amoniu, s-a dovedit necesară încălzirea concomitentă cu frecarea pereților.

D. EXTRAGEREA NICHELULUI DIN SERPENTINE

În studiul care urmează am urmărit să vedem comportarea serpentinelor în cea ce privește dizolvarea nichelului, prin procedeul de extragere cu soluții de amoniac și carbonat de amoniu, ce se aplică la minereuri în care s-a făcut reducerea prealabilă a nichelului [13] *). Procedeul este de altfel cunoscut și se aplică pentru minereuri sărace de nichel. Pentru acest scop am utilizat o soluție de carbonat de amoniu și amoniac (tabloul nr. 5 soluția C.) cu circa 44 g CO_2/1 și 68 g NH_3/1, care are o compoziție asemănătoare cu soluția întrebuințată pentru extragerea cuprului, ce conține 44 g CO_2/1 și 55 g NH_3/1 [13] **). Încercările de extracție s-au făcut în balonașe închise de 250 cm³ cu pereți groși și închise cu dopuri de cauciuc, la temperaturi variind de la 20—100°C. Extracțiile s-au făcut și în vase deschise la 35°C, operație la care aveau loc însă pierderi importante de amoniac și drept consecință are loc reprecipitarea nichelului.

*) p. 624.
**) p. 461.

Studiul s-a făcut comparativ pe probe de serpentine din două regiuni diferite, care au suferit în prealabil diferite tratamente termice de calcinare în reducere.

Calcinarea probelor s-a făcut ca şi la extragerea oxidului de magneziu. După răcire, reducerea probelor s-a făcut într-un curent de hidrogen timp de 1½ oră, la temperatura arătată în tabloul nr. 8 şi 9, iar probele s-au răcit apoi pînă la 100°C, tot în curent de hidrogen.

Conţinutul de nichel în materie primă s-a determinat gravimetric şi apoi colorimetric cu dimetilglioxină [14]. În soluţiile şi reziduurile de extragere a nichelului, acesta s-a determinat numai colorimetric după metoda cunoscută, completată de noi cu mici modificări; s-a observat că urmele de cloroform dizolvate, respectiv antrenate de soluţia clorhidrică care conţine nichel, influenţau nuanţa şi intensitatea coloraţiei, iar în plus o făceau instabilă. Prin fierberea acestor soluţii înainte de adaosul de brom, dimetilglioxină etc., se elimină urmele de cloroform şi se obţin rezultate omogene şi perfect reproductibile.

La extragerea nichelului, intervenind un mare număr de parametri variabili, s-au făcut o serie de încercări calitative preliminare, din care s-a constatat că nichelul se dizolvă cel mai bine pe probe calcinate şi reduse.

În tabloul nr. 8 arătăm randamentele de extragere pe probe calcinate şi reduse, în funcţie de temperaturi de extragere care a variat între 20—100°C. La 20°C extragerea s-a făcut într-un dispozitiv de agitare continuă, iar la celelalte temperaturi s-a făcut în etuvă cu agitarea intermitentă din 5 în 5 minute. Durata de extragere era de 2 ore.

Tabloul nr. 8

Nr. probei	Proveniența probei	Temperatura		Randament de extragere a nichelului % din total				
		de calcinare °C	de reducere °C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
1	Banat II	575	550	23,2%	32,4%	44,0%	61,2%	60,7%
2	Banat I	600	575	34,6%	41,8%	41,8%	48,7%	38,2%

Probele care se lipeau de fund nu se luau în considerație.

Din rezultatele obţinute în tabloul nr. 8 se vede net că randamentul de extracţie creşte la ridicarea temperaturii; se observă oarecare variaţii la 100°C, datorită probabil condiţiilor imperfecte de lucru. De asemenea se constată că cele două feluri de serpentine au o comportare diferită; la serpentina din Banat se observă o creştere importantă a randamentului de extracţie în funcţie de temperatură, pe cînd la serpentina din Sebeş, cu toate că la temeratura ambiantă nichelul se extrage mai bine, totuşi la ridicarea temperaturii randamentul de extracţie creşte puţin, iar curba de extracţie are o alură mai plată (fig. 2).

După stabilirea temperaturii optime de extragere a nichelului am trecut la încercări pe serpentine, care au suferit în prealabil diferite tratamente termice; influenţa tratamentului termic s-a studiat la început şi calitativ din cauza numărului mare de parametri.

În tabloul nr. 9 dăm rezultatele obţinute pe serpentine în stare:

a) naturală; *b)* calcinată şi neredusă; *c)* necalcinată şi redusă şi *d)* calcinată şi redusă.

În tabloul nr. 9 la unele încercări la 80°C, am introdus cîte două valori pentru a arăta rezultatele variabile, ce se pot obține chiar la menținerea acelorași condiții de experimentare.

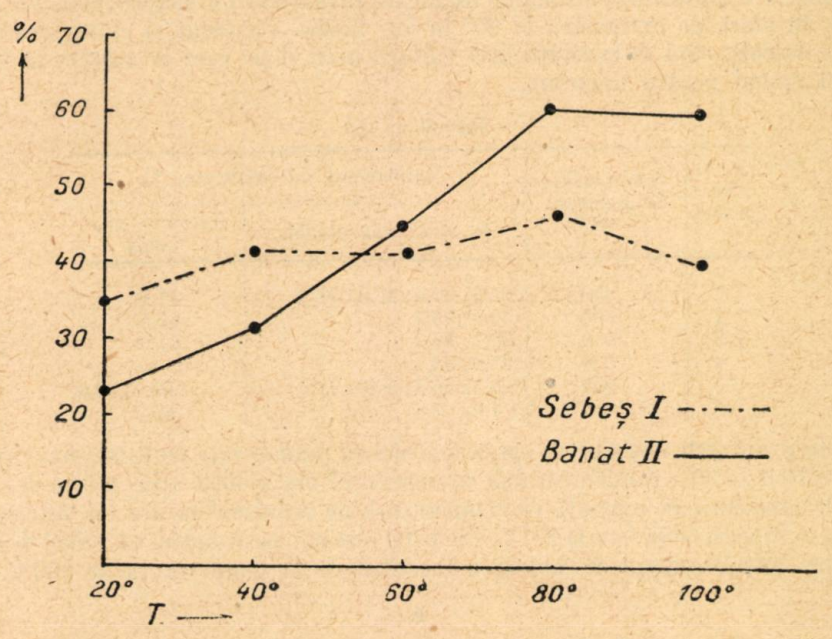


Fig. 2. — Curbele randamentelor de extracție ale nichelului în % față de Ni total pe material calcinat și redus în funcție de temperatura de extragere.

Tabloul nr. 9

Nr. probei	Proveniența probei	Tratamentul prealabil temperatură de calcinare și de reducere °C	Randamentul de extracție în % Ni din total	
			20°C	80°C
1	Banat I A	a În stare naturală	12,0%	—
2	Banat II A	a În stare naturală	15,0%	33,0%
3	Sebeș I A	a În stare naturală	18,5%	28,2;31,8%
4	Banat II B	b 575 neredus	19,0%	22,6
5	Sebeș I B	b 600 neredus	10,0%	34,8%
6	Banat II C	c necalc. 550	33,0%	22,5;52,4
7	Sebeș I C	c — 575	35,3%	47,4%
8	Banat II D	d 575° 550	23,2%	61,2
9	Sebeș I D	d 600 575	34,6	48,7

Din rezultatele arătate în tabloul nr. 9 se pot trage următoarele concluzii:

1) Randamentele cele mai slabe de extracție se obțin pe serpentine în stare naturală.

2) Serpentinele calcinate și nereduse au o comportare asemănătoare cu cele în stare naturală.

3) La serpentinele necalcinate şi reduse se constată randamente de extracţie mai bune.

Apoi s-a studiat influenţa temperaturii de reducere pe serpentine calcinate în prealabil la temperatura optimă de extragere (575—600°) a magneziului. La aceste probe, în afară de extragerea la 80° în vas închis, s-a făcut şi extragerea la 35° în vas deschis, cînd se constată însă variaţii mari şi pe care le arătăm în tabloul nr. 10 numai pentru orientare.

Tabloul nr. 10

Nr. probei	Temperatura de reducere °C	Randament de extragere, %	
		la 35°C, vas deschis	la 80°C, vas închis
1	650	36,9; 28,0; 25,8; 39,9	41,6
2	600	40,0; 36,4	47,5
3	550	32,7; 36,9	64,0
4	500	38,0; 38,5	—
5	450	29,0; 36,4; 30,0; 22,4	69,0; 59,0
6	400	7,0; 7,8	48,5

Din rezultatele obţinute se observă şi aici că randamente mult mai bune rezultă la 80°, decît la 35°; randamentul de extragere cel mai ridicat atins a fost de 69 %.

De asemenea se constată că temperatura de reducere nu are rol determinant asupra extragerii ce se face la 80° C. De altfel este cunoscut faptul că oxizii de nichel se reduc într-un curent de hidrogen începînd de la temperatura de 250°C.

★

După extragerea nichelului ne-a interesat succesiunea operaţiilor în procesul de valorificare a serpentinelor, adică se pune problema dacă trebuie făcută mai întîi extragerea nichelului sau a magneziului. Pentru acest scop pe de o parte s-a determinat conţinutul de nichel în soluţiile de extagere a magneziului, pentru a se vedea dacă nichelul se dizolvă în aceste soluţii, iar pe de altă parte, s-a încercat extragerea nichelului din reziduurile rămase de la extragerea magneziului. În tabloul nr. 11 dăm rezultatele obţinute pe probe calcinate şi pe probe calcinate şi reduse, adică acelea în care extracţia magneziului se făcea cu maximum de randament, fiind singurele care interesează.

Tabloul nr. 11

Nr. probei	Proveniența probei	Temperatura de		Conţinutul de Ni în soluţie de extragere a MgO	Extracţia Ni la 80° în reziduu, % din Ni total
		calcinare °C	reducere °C		
1	Banat II	575	neredus	urme	urme
2	Banat II	575	550	—	urme
3	Sebeş I	600	neredus	—	urme
4	Sebeş I	600	575	—	9,1%

Din datele arătate în tabloul nr. 11 rezultă că soluţiile de sulfat de amoniu nu dizolvă nichelul, indiferent dacă probele de serpentine sînt în stare redusă sau neredusă.

Din reziduurile rămase de la extragerea magneziului, nichelul nu se mai dizolvă decît în cantități mici, indiferent dacă probele înainte de extragerea magneziului se găsesc numai în stare calcinată sau în stare calcinată și redusă. Din acestea rezultă că în operația de extragere a magneziului, nichelul suferă transformări, probabil oxidări, așa că nu se mai dizolvă apoi în soluții de carbonat de amoniu și amoniac. *Așadar extragerea nichelului trebuie facută înaintea extragerii magneziului.*

Tot în ceea ce privește succesiunea operațiilor, într-o serie de încercări (care nu sînt arătate sub formă de tablou) am făcut extragerea magneziului în reziduurile rămase de la extragerea nichelului și s-a constatat că soluțiile destinate extragerii nichelului dizolvă cantități variabile de magneziu. Totuși operația de extragere a nichelului nu afectează sensibil randamentul total de extragere a magneziului.

Din toate încercările efectuate pentru extragerea nichelului din serpentine, se pot trage următoarele concluzii:

1) Nichelul se extrage cu soluții de amoniac și carbonat de amoniu, iar randamentul optim de extragere a nichelului se obține pe serpentine calcinate și reduse.

2) Extragerea cea mai bună se realizează la temperatura de 80°C, în vase închise.

3) Din studiul comparativ al serpentinelor din diferite regiuni se constată că unele serpentine se pretează mai bine la extragerea nichelului, decît altele.

4) Se constată că reducerea nichelului din serpentine după operația de calcinare se poate face într-un interval mare de temperatură (400—600°), fapt care ar ușura efectuarea acestei operații pe scară industrială.

5) Se constată că în succesiunea operațiilor, extragerea nichelului trebuie să se facă înaintea operației de extragere a magneziului. Extragerea prealabilă a nichelului nu afectează sensibil extragerea magneziului.

E. LEGĂTURA ÎNTRE STRUCTURA MINERALOGICĂ ȘI COMPOZIȚIA CHIMICĂ A SERPENTINELOR

Pentru a vedea în ce măsură natura zăcămîntului influențează procesul de extracție a magneziului și a nichelului, s-au studiat două serpentine din regiuni diferite. Pentru interpretarea datelor noastre experimentale, ne-am servit și de un studiu recent al prof. Petrulian N., și colaboratori [3] *) asupra serpentinelor nichelifere din R.P.R. S-au făcut și unele analize calcografice chiar pe eșantioane din materialul studiat de noi **).

Din aceste studii rezultă că atît serpentina din Banat, cît și cea din Munții Sebeșului este constituită din antigorit [$Mg_6(Si_4O_{10})$ $(OH)_8$] iar subordonat apar magnetit, crisotil, talc, cromit, pentlandit (FeNi) S; la unele și bravoit (FeNi) S_2 etc. În serpentina din Banat cea mai mare parte din sulfurile de nichel sînt asociate intim cu magnetita și numai în proporție redusă sînt libere, pe cînd în serpentina din Munții Sebeșului o mare parte din sulfuri se găsesc sub formă de cristale foarte fin diseminate în toată masa de serpentine. În afară de nichelul sub formă de sulfuri, atît în serpentina din Banat, cît și în cea din Sebeș, s-a constatat că o parte din nichel înlocuiește izomorf magneziul din antigorit.

Atît prin analiza chimică, cît și prin cea calcografică, se constată că serpentina din Banat se găsește într-o fază de alterare, serpentinizare mult mai avan-

*) p. 170.

**) Analizele calcografice au fost efectuate de L. Buzilă-Steclaci.

sată faţă de cea din Munţii Sebeşului, care conţine o proporţie mai mare de minerale nealterate.

Mai jos vom face legătura între structura mineralogică a serpentinelor şi randamentul de extracţie al magneziului şi al nichelului.

Magneziul se extrage mai bine din serpentina din Banat, care are un grad de serpentinizare mai mare. Aceasta se datoreşte, pe de o parte faptului că oxidul de magneziu rezultat din calcinarea magnezitei se dizolvă mai uşor decît magneziul din reţeaua de antigorit, iar pe de altă parte, magneziul din reţeaua de silicaţi după calcinare se dizolvă mai bine din produsele de alterare, decît magneziul din mineralele primare şi din cele mai puţin alterate. De aceea extragerea magneziului din serpentinele mai puţin alterate din Munţii Sebeşului se face cu randament mai slab.

Extragerea nichelului la rece se face mai bine din serpentinele din Munţii Sebeşului, deoarece o mare parte din nichel se găseşte sub forma de sulfură fin diseminată, ale cărei produse de calcinare oxidantă se dizolvă mai uşor.

La serpentina din Banat randamentul de extracţie al nichelului la 80°C, depăşeşte cu mult randamentul de extracţie al nichelului din serpentina din Munţii Sebeşului. Din aceasta se poate deduce că la extragerea nichelului, care înlocuieşte izomorf magneziul din antigorit, este valabil acelaşi principiu ca şi la dizolvarea magneziului şi anume că nichelul din reţeaua mai labilă se reduce mai uşor şi totodată se dizolvă mult mai uşor.

Din cele expuse rezultă că există o concordanţă între randamentele de extracţie a magneziului şi a nichelului şi structura mineralogică a serpentinei.

F. CONSIDERAŢII ASUPRA VALORIFICĂRII COMPLEXE A SERPENTINELOR

Din serpentinele nichelifere ar putea fi luate în considerare valorificarea magneziului, a nichelului şi a fierului. Nichelul fiind în cantitate mică, nu se poate concepe un proces economic, unde să se facă numai extragerea lui, în schimb extragerea oxidului de magneziu, chiar şi fără valorificarea concomitentă a nichelului şi eventual a fierului, ar putea constitui un proces economic independent. Nichelul s-ar putea valorifica sub două forme: fie ca oxid din care se poate obţine uşor chiar nichelul metalic, fie ca aliaj de fier cu 2 % nichel. Obţinerea aliajului se poate realiza prin operaţii mai puţine, însă obţinerea nichelului metalic este mai interesantă din punct de vedere economic.

Pentru extragerea magneziului, serpentinele trebuie calcinate în prealabil la o anumită temperatură. În caz că se urmăreşte şi extragerea nichelului, atunci, după calcinare la temperatura optimă de extragere a magneziului, trebuie făcută reducerea. Reducerea se poate face într-un interval larg de temperatură (400—600°), fapt care ar permite în mare măsură utilizarea căldurii de la operaţia de calcinare. Aceasta s-ar putea realiza prin răcirea materialului după calcinare într-un curent de gaz de apă. Reducerea urmată după calcinare mai are avantajul obţinerii unei calităţi de nichel mai reactiv, ceea ce asigură randamente de extragere mai bune, faţă de prăjirea reductoare, utilizată de obicei în procedeul de extragere a nichelului cu soluţii de carbonat de amoniu şi de amoniac. Operaţii analoge se aplică şi la procedeul Mond, la minereuri mai bogate [15] *) unde pentru formarea tetracarbonilului de nichel este necesar nichel (burete) foarte reactiv.

*) p. 240.

sată faţă de cea din Munţii Sebeşului, care conţine o proporţie mai mare de minerale nealterate.

Mai jos vom face legătura între structura mineralogică a serpentinelor şi randamentul de extracţie al magneziului şi al nichelului.

Magneziul se extrage mai bine din serpentina din Banat, care are un grad de serpentinizare mai mare. Aceasta se datoreşte, pe de o parte faptului că oxidul de magneziu rezultat din calcinarea magnezitei se dizolvă mai uşor decît magneziul din reţeaua de antigorit, iar pe de altă parte, magneziul din reţeaua de silicaţi după calcinare se dizolvă mai bine din produsele de alterare, decît magneziul din mineralele primare şi din cele mai puţin alterate. De aceea extragerea magneziului din serpentinele mai puţin alterate din Munţii Sebeşului se face cu randament mai slab.

Extragerea nichelului la rece se face mai bine din serpentinele din Munţii Sebeşului, deoarece o mare parte din nichel se găseşte sub forma de sulfură fin diseminată, ale cărei produse de calcinare oxidantă se dizolvă mai uşor.

La serpentina din Banat randamentul de extracţie al nichelului la 80°C, depăşeşte cu mult randamentul de extracţie al nichelului din serpentina din Munţii Sebeşului. Din aceasta se poate deduce că la extragerea nichelului, care înlocuieşte izomorf magneziul din antigorit, este valabil acelaşi principiu ca şi la dizolvarea magneziului şi anume că nichelul din reţeaua mai labilă se reduce mai uşor şi totodată se dizolvă mult mai uşor.

Din cele expuse rezultă că există o concordanţă între randamentele de extracţie a magneziului şi a nichelului şi structura mineralogică a serpentinei.

F. CONSIDERAŢII ASUPRA VALORIFICĂRII COMPLEXE A SERPENTINELOR

Din serpentinele nichelifere ar putea fi luate în considerare valorificarea magneziului, a nichelului şi a fierului. Nichelul fiind în cantitate mică, nu se poate concepe un proces economic, unde să se facă numai extragerea lui, în schimb extragerea oxidului de magneziu, chiar şi fără valorificarea concomitentă a nichelului şi eventual a fierului, ar putea constitui un proces economic independent. Nichelul s-ar putea valorifica sub două forme: fie ca oxid din care se poate obţine uşor chiar nichelul metalic, fie ca aliaj de fier cu 2 % nichel. Obţinerea aliajului se poate realiza prin operaţii mai puţine, însă obţinerea nichelului metalic este mai interesantă din punct de vedere economic.

Pentru extragerea magneziului, serpentinele trebuie calcinate în prealabil la o anumită temperatură. În caz că se urmăreşte şi extragerea nichelului, atunci, după calcinare la temperatura optimă de extragere a magneziului, trebuie făcută reducerea. Reducerea se poate face într-un interval larg de temperatură (400—600°), fapt care ar permite în mare măsură utilizarea căldurii de la operaţia de calcinare. Aceasta s-ar putea realiza prin răcirea materialului după calcinare într-un curent de gaz de apă. Reducerea urmată după calcinare mai are avantajul obţinerii unei calităţi de nichel mai reactiv, ceea ce asigură randamente de extragere mai bune, faţă de prăjirea reductoare, utilizată de obicei în procedeul de extragere a nichelului cu soluţii de carbonat de amoniu şi de amoniac. Operaţii analoge se aplică şi la procedeul Mond, la minereuri mai bogate [15] *) unde pentru formarea tetracarbonilului de nichel este necesar nichel (burete) foarte reactiv.

*) p. 240.

Extragerea nichelului va trebui făcută imediat după reducere și înaintea extragerii magneziului, în turboaerator după procedeul cunoscut [13]. La temperatura de 80° are loc un randament de extracție satisfăcător de peste 60 % și nu este necesar să se lucreze la presiuni ridicate. Celelalte operații de obținere a nichelului, precum și regenerarea soluției de extragere prin recircularea bioxidului de carbon și amoniac se vor face în mod obișnuit.

Pentru extragerea magneziului, calcinarea trebuie făcută la o temperatură cît mai exactă, fiind vorba însă de o temperatură relativ joasă (550—600°), aceasta se va putea realiza în condiții satisfăcătoare.

Materialul calcinat se extrage cu soluții de sulfat de amoniu, care se vor putea încălzi direct cu vapori, asemănător regenerării amoniacului din soluțiile de clorură de amoniu și lapte de var în industria sodei, după procedeul Solvay. Randamentul de extragere va putea depăși chiar 70 %, iar pierderile de amoniac vor fi cam de același ordin ca și în industria sodei. Rezultatele de laborator mai arată că o eventuală extragere în baterie ar prezenta unele avantaje asupra randamentului de extracție.

În soluțiile rezultate de la extragere se face precipitarea magneziului, prin introducerea unor cantități corespunzătoare de amoniac și bioxid de carbon, la temperatura de 40—60° și cu frecarea pereților vasului de precipitare. Frecarea pereților se va putea realiza în tobe, care se rotesc și în interiorul cărora alunecă cilindri cu dimensiuni corespunzătoare. După precipitarea, cu un randament de 70—90 % și filtrarea carbonatului bazic de magneziu (care fiind cristalin se filtrează ușor), soluțiile conțin sulfat de amoniu regenerat, o parte din magneziu care nu s-a precipitat și excesul de amoniac și carbonat de amoniu. Prin încălzire se elimină ultimii doi componenți, iar soluția de sulfat de amoniu poate servi din nou pentru extragerea magneziului din serpentine. Așadar, prin recircularea bioxidului de carbon și a amoniacului are loc regenerarea soluției de sulfat de amoniu într-un circuit închis, fără evaporări și fără pierderi de reactivi sau magneziu dizolvat.

Ca o completare și ca o variantă ca valorificării serpentinelor menționăm că reziduul rămas după extragerea magneziului conține circa 20 % Fe_2O_3 și s-ar putea utiliza pentru extragerea fierului după procedeul în stare păstoasă (Krupp-Renn) [13], avînd o compoziție chimică asemănătoare cu zgurile rezultate de la prelucrarea minereurilor mai bogate în nichel.

Arătăm mai jos ordinea schematică a operațiilor principale, în cazul aplicării industriale a procedeului:

1) Calcinarea la circa 575°, urmată de răcirea în gaz de apă pînă la 100°

2) Extragerea nichelului cu amoniac, urmată de separarea carbonatului bazic de nichel cu regenerarea soluției de extragere, prin recircularea bioxidului de carbon și a amoniacului.

3) Extragerea magneziului cu sulfat de amoniu, urmată de precipitarea magneziului sub formă de carbonat bazic de magneziu și regenerarea soluției de sulfat de amoniu, prin recircularea bioxidului de carbon și a amoniacului.

4) Prelucrarea reziduului după procedeul Krupp-Renn cu obținerea de lupe de fier, care conțin și nichelul neextras.

O variantă a acestui procedeu ar constitui obținerea unui aliaj de fier cu circa 2 % nichel. În acest caz nu se mai face nici reducerea materialului prin răcire în gaz de apă și nici extragerea nichelului.

Din cele expuse rezultă că, prin procedeul preconizat de noi, toţi reactivii se regenerează prin recircularea într-un circuit închis şi este recomandabil să constituie o unitate independentă.

CONCLUZII

Prin încercările de laborator s-a experimentat un procedeu pentru valorificarea complexă a serpentinelor. S-au studiat posibilităţile de valorificare a oxidului de magneziu, a nichelului şi a fierului din două serpentine din regiuni cu totul diferite.

Extragerea nichelului din serpentine s-a studiat cu soluţii de carbonat de amoniu şi amoniac după procedeul obişnuit, în care regenerarea soluţiilor de extragere se face prin recircularea amoniacului şi a bioxidului de carbon. S-a constatat că la extragere se comportă mai bine serpentinele în stare calcinată şi redusă într-un curent de hidrogen. Buretele de nichel obţinut prin acest tratament este mai reactiv. Randamentul optim (peste 60 %) se obţine făcîndu-se extragerea nichelului la 80°C, pe material calcinat şi redus, iar pe material necalcinat şi redus se obţin randamente mai slabe.

Pe baza strucurii mineralogice s-a constatat că după calcinarea oxidantă şi reducere cel mai uşor se dizolvă nichelul, care se găsea în toată masa serpentinei naturale sub formă de sulfuri, în grăunţi, fin dimensionaţi. Nichelul care înlocuieşte izomorf magneziul din antigorit se dizolvă mai bine din serpentină calcinată şi cu un grad de serpentinizare mai avansat.

Extragerea magneziului s-a studiat pe serpentine calcinate cu soluţii de săruri de amoniu, în special sulfat de amoniu. Prin calcinare la diferite temperaturi, serpentinele devin mai reactive, iar reziduurile de extragere se filtrează mai uşor. La dizolvare, procesul de deplasare a amoniacului începe la temperatura ambiantă şi se face cel mai uşor la temperatura de fierbere. Printr-o singură operaţie de fierbere se poate extrage pînă la 70 % oxid de magneziu, iar prin repetarea operaţiei cu soluţii proaspete se pot obţine extracţii cu randament de peste 80 %. Temperatura de calcinare optimă variază între 550—600°, şi trebuie determinată de la zăcămînt la zăcămînt; abateri mici de la temperatura prescrisă produc micşorarea sensibilă a randamentului de extragere a magneziului.

Randamentul de extracţie a magneziului şi a nichelului depinde şi de natura zăcămîntului; în zăcămintele cu grad de serpentinizare mai avansat, extracţia ambelor elemente se face cu randament mai ridicat.

S-a studiat precipitarea magneziului în prezenţa sărurilor de amoniu cu soluţii de amoniac şi carbonat de amoniu, şi s-a constatat că se poate precipita magneziul într-o proporţie pînă la 90 % în prezenţa unui exces de amoniac sub formă de carbonat bazic de magneziu. Se recomandă ca operaţia să fie făcută la 40—60° şi cu frecarea pereţilor vasului de precipitare. Se obţine un precipitat cristalin uşor filtrabil.

Modul de dizolvare şi precipitare a oxidului de magneziu permite transpunerea acestor operaţii într-un proces industrial, în care regenerarea soluţiilor de sulfat de amoniu s-ar putea face fără evaporare în circuit închis, prin recircularea amoniacului şi a bioxidului de carbon.

Aplicarea practică a procedeului ar permite cîteva variante.

În caz că se urmăreşte atît extragerea nichelului, cît şi extragerea magneziului, atunci, după operaţia de calcinare trebuie făcută reducerea materialului într-un

curent de gaz cu apă. În succesiunea operaţiilor, după reducere trebuie făcută mai întîi extragerea nichelului şi apoi extragerea magneziului.

Reziduurile rămase de la extragerea magneziului au o compoziţie potrivită pentru a putea servi chiar fără adaosuri la extragerea fierului după procedeul Krupp-Renn; în caz că nu se face extragerea prealabilă a nichelului, atunci la prelucrarea serpentinelor nichelifere (cu circa 0,2 % Ni) va rezulta un aliaj cu circa 2 % Ni.

К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬ СЕРПЕНТИНОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Магнезия и никель представляют собой два продукта, имеющих особую важность с экономической точки зрения. В качестве сырья для получения этих продуктов могли бы служить и содержащие никель серпентины, для переработки которых до сих пор неизвестно ни одного способа.

На лабораторных опытах был изучен способ комплексного использования серпентинов. Была изучена возможность добычи магния и никеля, причем учитывалась возможность использования железа.

Для учета влияния природы залежей были произведены исследования двух залежей, расположенных в различных районах: в Банате и в горах Себеша.

Извлечение никеля из серпентина было изучено с применением растворов углекислого аммония и аммиака по обычному способу с регенерацией растворов, посредством рециркуляции аммиака и двуокиси углерода. Было установлено, что наилучшие выходы при извлечении никеля (свыше 68%) получаются из серпентина сначала прокаленного, а затем восстановленного в струе водорода. Губчатый никель, полученный при такой обработке, отличается большей реакционной способностью. Подобным же образом производится и восстановление никеля водяным газом при применении способа Монда, при котором восстановленный никель превращается в тетракарбонил. Кроме того было установлено, что легче всего растворяется восстановленный никель, который в природном серпентине, не подвергнутом термической обработке, находится в соединении с серой, в виде мелких зернышек, рассеянных во всей массе серпентина.

Извлечение магния было изучено с применением аммонийных солей на прокаленном серпентине. После прокаливания, при определенной температуре, реакционная способность серпентина повышается, что известно и в отношении каолина. Температура прокаливания обусловливается природой месторождения и благодаря этой обработке становится возможным растворение окиси магния при кипячении с аммонийными солями, в особенности с сернистокислым аммонием. При этой операции магний в прокаленном серпентине вытесняет аммиак из сульфата аммония и после одной операции кипячения получается выход около 70%.

Прокаленный серпентин имеет еще то преимущество, что остаток после извлечения магния очень легко отфильтровывается.

Посредством химических анализов, подтвержденных микроскопическими исследованиями, было установлено, что выходы при извлечении магния и никеля зависят от природы месторождения; в месторождениях с дальше зашедшим превращением в серпентин, извлечение обоих элементов дает лучшие выходы. Как известно вторичные минералы какой-либо горной породы растворяются гораздо легче, чем первичные минералы.

Осаждение магния производилось в присутствии аммонийных солей посредством растворов аммиака и углекислого аммония. Было установлено, что возможно осаждение магния в пропорции до 90% посредством углекислого аммония в присутствии избытка аммиака. Осаждение должно производиться при температуре 40—60°. Получается кристаллический легко отфильтровывающийся осадок основного углекислого магния.

Способ растворения и осаждения окиси магния позволяет перейти к промышленному производству, при котором регенерация растворов сернокислого аммония возможна без выпаривания в закрытой цепи путем рециркуляции аммиака и двуокиси углерода для осаждения основного углекислого магния.

В случае извлечения никеля и магния после операции кальцинирования должно быть произведено восстановление материала в струе водяного газа. Что касается последовательности операций после восстановления, то сначала производится извлечение никеля, а затем магния.

После извлечения магния остаток имеет состав, подходящий для извлечения железа по способу Круппа-Ренна непосредственно, без каких-либо добавок. Полученное железо содержит также и никель, если он не был извлечен предварительно.

Произведенные исследования имели целью установить, на основании лабораторных испытаний, главнейшие условия для разработки метода использования местных серпентинов, содержащих никель.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кривые выходов при извлечении магнезии в % от общего содержания MgO, в зависимости от температуры прокаливания.

Рис. 2. — Кривые выходов при извлечении никеля в % от общего содержания Ni в прокаленном и восстановленном материале, в зависимости от температуры при извлечении.

SUR LA MISE EN VALEUR DES SERPENTINES NICKÉLIFÈRES

(RÉSUMÉ)

L'oxyde de magnésium et le nickel sont deux produits qui présentent une importance tout particulière au point de vue économique. Les serpentines nickélifères pourraient aussi servir en qualité de matière première pour ces produits mais on ne connaît pas jusqu'à présent un procédé permettant leur traitement en ce but.

On a expérimenté en laboratoire une méthode de mise en valeur complexe des serpentines. On a étudié les possibilité d'extraction du magnésium et du nickel, tout en ayant en vue la mise en valeur du fer.

L'étude a porté sur deux gisements provenant de deux régions complètement différentes, savoir: le Banat et les montagnes du Sebeş, afin d'établir l'influence de la nature du gisement.

L'extraction du nickel des serpentines a été étudiée sur des solutions de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque d'après le procédé usuel selon lequel la régénération des solutions servant à l'extraction se fait à l'aide de la recirculation de l'ammoniaque et du bioxyde de carbone. On a constaté que les meilleurs rendements (68 %) en ce qui concerne l'extraction du nickel peuvent être obtenus en partant de serpentines calcinées et réduites ultérieurement dans un courant d'hydrogène. L'éponge de nickel obtenue dans ces conditions est plus réactive. La réduction du nickel par le gaz d'eau s'effectue d'une manière semblable dans le procédé « Mond », où le nickel réduit doit être transformé en tétracarbonyle de nickel. On a constaté de même que la meilleure solubilité est présentée par le nickel réduit, lequel, dans la serpentine naturelle qui n'a pas été traitée par des procédés thermiques, se trouve à l'état de sulfure, sous forme de granules, finement disséminées dans toute la masse de serpentine.

L'extraction du magnésium a été étudiée sur des serpentines calcinées, traitées par des solutions de sels d'ammonium. Les serpentines deviennent plus réactives par calcination à des températures bien déterminées; ce phénomène est d'ailleurs connu aussi en ce qui concene les kaolins. La température de calcination est conditionnée par la nature du gisement et, grâce à ce traitement, il devient possible de dissoudre l'oxyde de magnésium en faisant bouillir le minerai dans des solutions des sels d'ammonium et principalement dans du sulfate d'ammonium. Dans cette opération, le magnésium contenu dans la serpentine remplace l'ammoniaque du sulfate d'ammonium et l'on obtient, par un seul traitement à ébullition, des rendements d'extraction d'environ 70 %.

Les serpentines calcinées présentent en outre l'avantage de laisser, après l'extraction du magnésium, un résidu bien facilement filtrable.

A l'aide d'essais chimiques, vérifiés par des analyses microscopiques, on a établi que le rendement d'extraction du magnésium et du nickel dépend aussi de la nature du gisement; l'extraction de ces deux éléments se fait à des rendements supérieurs dans le cas des gisements présentant un degré plus avancé de serpentinisation. On sait que les minéraux secondaires d'une roche se dissolvent beaucoup plus facilement que les minéraux primaires.

On a étudié la précipitation du magnésium par des solutions d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium. On a constaté qu'il est possible de précipiter le magnésium, en proportion allant jusqu'à 90%, à l'aide du carbonate d'ammonium en présence d'un excès d'ammoniaque. La précipitation doit être exécutée à 40—60°, en frottant les parois du récipient dans lequel a lieu la précipitation. On obtient un précipité cristallin, facilement filtrable, de carbonate basique de magnésium.

Cette manière de dissoudre et de précipiter l'oxyde de magnésium permet la transposition de ces opérations dans l'ensemble d'un procédé industriel dans lequel la régénération des solutions de sulfate pourrait être réalisée sans évaporation en

cycle fermé, par la recirculation de l'ammoniaque et du bioxyde de carbone, qui servirait à précipiter le carbonate basique de magnésium.

Au cas où l'on a en vue l'extraction simultanée du nickel et du magnésium on doit effectuer la réduction du minerai dans un courant de gaz d'eau, après la calcination. Dans la succession des opérations, l'extraction du nickel doit précéder celle du magnésium.

Les résidus obtenus après l'extraction du magnésium ont une composition telle qu'ils peuvent servir, même sans ajoutages, à l'extraction du fer selon le procédé Krupp-Renn. Le fer ainsi obtenu contiendra aussi du nickel au cas où ce dernier n'a pas été préalablement extrait.

Les études présentes ont eu pour but d'établir, par des essais en laboratoire, les conditions essentielles pour la mise au point d'une méthode de mise en valeur des serpentines nickélifères indigènes.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Les courbes de rendement d'extraction de l'oxyde de magnésium, en % par rapport à la teneur totale en MgO, en fonction de la température de calcination.

Fig. 2. — Les courbes du rendement d'extraction du nickel, en %, par rapport à la teneur totale en nickel, dans un produit calciné et réduit, en fonction de la température d'extraction.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Ministerstvo Gheologhii SSSR — Spravocinik po mineralnîm resursam zarubejnîh strem. Moscova, 1949, t. III.
2. D. Totoescu, Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. V, nr. 1—4, ianuarie—decembrie 1953, p. 129.
3. N. Petrulian şi L. Buzilă-Steclaci, Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe biologice, agronomice, geologice şi geografice, t. VI, nr. 3, iulie—august-septembrie 1954, p. 871.
4. A. S. De Norske Solverker, Brevet norvegian, 1921, nr. 39564.
5. V. A. Mazel, *Proizvodstvo glinozenia*. Metalurgizdat, Leningrad, 1950, p. 396.
6. P. P. Budnikov, *Sbornik naucino- issledovatelskih rabot po stroitelnîmmaterialam* Promstroizdat, Moscova, 1947, p. 147.
7. K. S. Estropev i N. A. Toropov, *Himia kremena i fiziceskaia himia silikatov*. Promostroizdat, Moscova, 1950, p. 252.
8. O. P. Mcedlov-Petrosian, DAN, 1951, t. LXXVIII, nr. 3.
9. P. P. Budnikov i O. P. Mcedlov-Petrosian, DAN, 1950, t. LXXIII, nr. 3.
10. Gmelin, *Handbuch der anorganischen chemie Mg*. Leipzig, 1936, ed. a 4-a, partea a 2-a, p. 515.
11. B. Waeser, D.R.P., 1923, Nr. 431618.
12. * * * D.R.P., 1922, nr. 371221.
13. I. N. Plaskin i D. N. Luchtanov, *Hidrometalurghia*. Metallurgizdat, Moscova, 1949, p. 624.
14. A. Grobs, *Silikate analysis*. Londra, 1951.
15. A. A. Ţeidler, *Metallurghia nikelea*. Metallurgizdat, Moscova, 1947, p. 105.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1—2, 1955

7. 883/56
LEFORDITVA

O NOUĂ METODĂ DE DOZARE RAPIDĂ A SiO_2 PRIN INSOLUBILIZARE CU GLICERINĂ *)

DE

C. LITEANU, GH. RUSU şi CONSTANŢA STRUSIEVICI

Metodele cunoscute de separare din soluţii a acidului silicic, rezultat la tratarea cu acid a topiturii alcaline a silicaţilor ($Na_2SiO_3 + 2HCl = 2\ NaCl + H_2\ SiO_3$), sînt următoarele:

a) Coagularea soluţiei de acid silicic (forma ξ) cu gelatină [1].

b) Ultrafiltrarea [2].

c) Aşa-zisa insolubilizare a acidului silicic, cu ajutorul diferiţilor acizi.

Insolubilizarea constă, pe de o parte, în micşorarea gradului de hidratare al acidului silicic, iar pe de altă parte, în trecerea acidului silicic în bioxid de siliciu cristalizat prin eliminarea apei: $H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$.

Cele mai cunoscute insolubilizării cu acizi sînt acelea în care se foloseşte HCl, HNO_3, H_2SO_4 şi $HClO_4$.

În cazul folosirii HCl şi HNO_3, o insolubilizare completă se obţine numai după două sau mai multe evaporări cu acid şi filtrare de fiecare dată, filtratul aducîndu-se din nou la sec după prealabila tratare cu acid concentrat [3].

În cazul folosirii H_2SO_4 şi $HClO_4$, pentru insolubilizare, soluţia sulfurică, respectiv perclorică, obţinută după dizolvarea topiturii alcaline în aceşti acizi, se evaporă pînă la consistenţă sirupoasă, şi apoi se ţine 10—15 minute pe baia de nisip sau pe sită la bec, pînă la degajarea de fum alb de H_2SO_4, respectiv de $HClO_4$.

O nouă metodă de insolubilizare a silicei, deosebită de cele enumerate, este metoda dată de R. Borodiţkaia [4]. După această metodă, soluţia obţinută prin tratarea topiturii alcaline cu HCl concentrat se evaporă la sec, după care se adaugă 15 cm^3 apă. Se lasă în repaus 15 minute şi se adaugă 15 cm^3 alcool de 95 %. După filtrare se spală cu alcool diluat.

În prezenta lucrare se expune o nouă metodă rapidă pentru dozarea SiO_2.

Metoda propusă se bazează pe insolubilizarea silicei cu ajutorul glicerinei. Se lucrează în modul următor: materialul de analizat se dezagregă în modul cunoscut, cu de 5—7 ori cantitatea sa dintr-un amestec de Na_2CO_3 şi K_2CO_3. După răcire, topitura se tratează în vederea dizolvării cu cantitatea minimă de HCl concentrat, se evaporă pe plita electrică (placă de azbest) pînă aproape de sec. Se adaugă 15 cm^3

*) Comunicare prezentată în şedinţa din 15 septembrie 1954.

glicerină şi se continuă încălzirea pînă la fierbere puternică, care se menţine timp de 5 minute (temperatura 150—170°). Se răceşte şi se adaugă 1—2 cm³ HCl concentrat şi 20—30 cm³ apă, după care se filtrează la trompă prin pîlnia Büchner cu hîrtie de filtru bandă albastră. Hîrtia de filtru se aşează astfel în pîlnie, încît să acopere în întregime interiorul pîlniei pînă la margine. Hîrtia se potriveşte în pîlnie, în stare uscată, se umezeşte apoi cu apă şi cu degetul se aplică, cît mai complet, pe fundul şi pereţii pîlniei. Se spală tot la trompă de 5—6 ori cu o soluţie de HCl 5% şi de 3—4 ori cu apă fierbinte. Hîrtia cu reziduul insolubil se aduce în creuzetul de platină, se usucă, se arde şi se calcinează la bec la temperatura de aproximativ 1000—1100°. Se cîntăreşte şi se evaporă SiO_2 cu HF şi 3—4 picături H_2SO_4 concentrat. Evaporarea silicei cu HF se face pe baia de aer în scopul accelerării operaţiei, după care se calcinează la 1000—1100° şi se cîntăreşte din nou. Diferenţa de greutate reprezintă cantitatea de SiO_2 din proba de material luat în lucru. Durata unei determinări de SiO_2, după metoda propusă, nu trece de $2\,^1/_2$ ore.

Metoda de dozare a silicei cu gelatină, executată în acelaşi laborator, filtrarea făcîndu-se de asemenea la trompă, a necesitat în medie 2 ore.

Metoda este uşor de executat şi dă rezultate deosebit de concordante. Se poate folosi la insolubilizarea silicei din orice minereu.

În tabloul nr. 1 sînt trecute rezultatele dozării SiO_2 dintr-o serie de argile şi minereuri, în comparaţie cu unele din cele mai uzuale metode şi anume:

a) Metoda cu gelatină a lui N. A. Tananaev şi M. K. Buitcikov, [1], aşa cum este descrisă de P. I. Vasiliev [5].

b) Metoda de insolubilizare cu HCl, dezagregarea făcîndu-se de asemenea cu amestecul $Na_2CO_3 + K_2CO_3$. Insolubilizarea se face cu HCl după 3 evaporări la sec şi menţinerea după ultima evaporare a reziduului, în etuvă la 130°, timp de 2 ore.

c) Metoda de insolubilizare cu $HClO_4$, dezagregarea făcîndu-se tot cu amestecul $Na_2CO_3 + K_2CO_3$. Topitura se dizolvă în HCl şi se evaporă pînă aproape de sec, după care se adaugă 10 cm³ $HClO_4$ de 40 % şi se continuă evaporarea pe baia de aer pînă la fum alb de $HClO_4$, timp de 10 minute.

Acţiunea de insolubilizare a glicerinei asupra silicei se explică, pe de o parte prin temperatura relativ ridicată realizată la aducerea pînă la fierbere după adaosul de glicerină, iar pe de altă parte, prin puternica acţiune dezhidratantă a glicerinei. Silicea obţinută nu are aspect nisipos care să se simtă cu bagheta, ci este o masă destul de voluminoasă.

Cantitatea mică de reziduu rămas după evaporarea cu HF a silicei se datoreşte faptului că nu s-a evaporat pînă la sec şi deci nu s-au putut forma săruri bazice, parţial insolubile la adăugarea ulterioară de acid (HCl sau HNO_3).

Pentru caracterizarea metodei de analiză se foloseşte metoda statistică mai nouă, aplicată la un număr redus de determinări ($n<30$) aşa cum este cazul în analiza chimică [6], luîndu-se în considerare numai rezultatele analizei unei argile, pentru care avem şi mai multe determinări. Rezultatul se exprimă prin media aritmetică M şi prin dispersia S^2, calculată cu ajutorul formulei

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (X_i - M)^2}{n-1},$$

unde X_i sînt determinările izolate, iar n este numărul determinărilor.

Pentru a calcula eroarea mediei, s-a plecat de la calculul erorii medii pătratice a mediei S_M, calculată cu ajutorul formulei

$$S_M = \sqrt{\frac{S^2}{n}},$$

care apoi s-a înmulțit cu factorul t_α care depinde de siguranța aleasă α și de numărul determinărilor independente $k = n - 1$, unde n este numărul determinărilor efectuate.

Valorile t_α au fost luate din A. M. Dlin [7].

După această metodă de prelucrare a rezultatelor analizei chimice, eroarea mediei va fi $E_\alpha = S_M.t_\alpha$.

Din tabloul nr. 1 avem pentru $\alpha = 0{,}95$ și $k = n - 1 = 4-1 = 3$ determinări independente, $t = 3{,}18$.

Rezultă că metoda de insolubilizare cu glicerină este mai precisă decît toate celelalte, deoarece are dispersia S^2 cea mai mică și evident eroarea cea mai mică.

Pentru a compara metodele între ele, ne folosim de raportul de semnificație t, după formula:

$$t = \frac{|M_1 - M_2|}{S_d},$$

unde M_1 este media aritmetică a determinărilor după metoda propusă, iar M_2 este media aritmetică a determinărilor după metoda față de care dorim să comparăm metoda propusă: S_d este eroarea diferenței mediilor celor două serii de determinări și se calculează cu ajutorul formulei

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n_1}(X_1 - M_1)^2 + \sum_{i=1}^{i=n_2}(X_2 - M_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)} \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}\right)}$$

unde n_1 este numărul determinărilor după una dintre metode, iar n_2 după cealaltă metodă.

Dacă $t \geqslant t_\alpha$, atunci metodele sînt esențial diferite, adică deosebirea rezultatelor nu se datorește unor erori întîmplătoare pentru o probabilitate corespunzătoare siguranței alese α.

Astfel, pentru $\alpha = 0{,}95$ și pentru $k = n - 1 = 4 - 1 = 3$ avem $t_\alpha = 3{,}18$, iar raportul de semnificație t la compararea față de metoda cu gelatină este 9,72, deci diferența dintre cele două rezultate nu se datorește unor erori întîmplătoare, cel puțin în 95 % din cazuri, mai bine zis cel puțin în 99 % din cazuri (a se vedea tabelele de distribuție ale lui t_α), deci diferența dintre aceste două metode este evidentă.

Față de metoda de insolubilizare a silicei cu acid percloric, metoda este identică în ceea ce privește probabilitatea erorilor întîmplătoare, dar metoda cu glicerină este mai precisă (dispersia este mai mică). Față de metoda de insolubilizare cu HCl, așa după cum s-a arătat, metoda este esențial diferită, cel puțin în 99,9 % din cazuri, adică între aceste două metode diferența este evidentă.

Tabloul nr. 1

Metoda / minereu l	Metoda propusă insolubilizarea cu glicerină		Metoda cu gelatină		Metoda cu $HClO_4$		Metoda insolubilizare cu HCl	
	% SiO_2	% Rez.	% SiO_2	% Rez.	% SiO_2	% Rez.	% SiO_2	% Rez.
Argilă Fabrica de porţelan Cluj	47,75 47,69 47,65 47,72	0,10 0,40 0,66 1,00	47,30 47,28 47,10 47,20	0,90 1,01 0,08 1,16	47,69 47,87 47,63 47,64	1,43 1,47 1,51 0,40	46,40 46,62 46,47 46,58	6,00 5,74 5,10 7,30
	M = 47,71 S^2 = $1,9.10^{-3}$ S_M = $2,18.10^{-2}$ $t_{0,95}$ = 3,18 $E_{0,95}$ = 0,07		M = 47,22 S^2 = $8,26.10^{-2}$ S_M = $4,5410^{-2}$ $t_{0,95}$ = 3,18 $E_{0,95}$ = 0,18		M = 47,71 S^2 = $8,25.10^{-3}$ S_M = $5,59.10^{-3}$ $t_{0,95}$ = 3,18 $E_{0,95}$ = 0,18		M = 46,52 S^2 = $1,04.10^{-2}$ S_M = $5,1.10^{-2}$ $t_{0,95}$ = 3,18 $E_{0,95}$ = 0,16	
	t = 9,72							
	t = 0							
	t = 19,49							
Argilă Cluj Tăietura Turcului	49,13 49,25	1,00 1,43	50,34 50,10	1,82 3,67	—	—	48,02 47,97	6,53 5,76
Minereu$_1$	61,69 61,54 61,44	1,20 2,00 1,32	61,20 61,29 61,27	2,86 2,00 2,25	—	—	61,64 61,70 61,70	4,32 7,91 7,91
Minereu$_2$	39,57 39,43 39,30	1,37 1,23 0,58	40,14 40,00	5,32 0,30	—	—	39,73 39,30	3,18 3,56
Caolin	52,50 52,69	0,54 0,55	52,00 52,11	0,09 1,24	52,02 51,87	1,72 —	50,94 50,89	0,58 0,43

НОВЫЙ МЕТОД БЫСТРОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ SiO_2 ПОСРЕДСТВОМ ПЕРЕВОДА ЕГО В НЕРАСТВОРИМОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ГЛИЦЕРИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Описывается новый метод для перевода в нерастворимое состояние кремнезема из растворов, полученных при обработке посредством HCl, сплавленного со щелочью анализируемого материала ($Na_2SiO_3 + 2HCl = 2\,NaCl + H_2SiO_3$).

Полученный раствор выпаривается почти досуха, затем добавляют 15 мл глицерина и нагревают на сетке до кипения, которое поддерживается в течение 5 минут, причем температура поднимается до 150--170°. После некоторого охлаждения раствора осадок отфильтровывают и промывают с отсасыванием на воронке Бюхнера. Прокаливают и выпаривают с HF. Продолжительность анализа не больше 2 1/2 часов.

Метод дает столь же хорошие результаты, как и методы с желатином и $HClO_4$.

Описанный метод можно применять для перевода в нерастворимое состояние кремневой кислоты из любых материалов.

UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR LE DOSAGE RAPIDE DE LA SILICE (SiO_2) PAR INSOLUBILISATION À LA GLYCÉRINE

(RÉSUMÉ)

On décrit une méthode nouvelle pour l'insolubilisation de la silice dans les solutions obtenues en traitant par l'acide chlorhydrique la masse fondue, alcaline que l'on doit analyser ($Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$).

La solution obtenue de cette manière est évaporée presque à siccité; on ajoute ensuite 15 ml de glycérine et on chauffe sur un tamis jusqu'à l'ébullition qu'on maintient durant 5 minutes; la température de la solution croit pendant ce temps jusqu'à 150—170°. Après refroidissement partiel on filtre et on lave à la trompe à eau sur un entonnoir « Büchner », on calcine et on évapore après ajoutage d'acide fluorhydrique. La durée maximé d'une analyse est de $2^1/_2$ h.

Cette méthode donne des résultats tout aussi justes que ceux donnés par les méthodes à la gélatine et à l'acide perchlorique.

On peut appliquer cette méthode pour l'insolubilisation de l'acide silicique dans n'importe quel matériel.

BIBLIOGRAFIE

1. N. A. Tananaev, M. K. Buitcikov, Z. anal. Chem., 1935, t. 103, p. 349.
2. H. Hart, Zement. 1927, nr. 16, p. 245.
3. W. F. Hillebrand, J. Amer. Chem. Soc., 1902, t. 24, p. 362.
4. R. Borodiţkaia, *Keramika i steklo.* 1934, nr. 8, p. 20.
5. P. I. Vasiliev, *Metodî uskorennogo analiza karbonatnîh porod.* Gosgheolizdat, Moscova, 1951, p. 4.
6. N. P. Komar, Jurn. Analit. Himii, 1952, nr. 6, p. 325.
7. A. M. Dlin, *Matematiceskaia statistika v tehnike.* Sovietskaia Nauka, Moscova, 1949, p. 216.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1—2, 1955

7854/56
LEFORDITVA

O NOUĂ METODĂ DE DOZARE RAPIDĂ A SiO_2 DIN SILICAŢI*) (ARGILE, CAOLIN, BAUXITĂ)

DE

C. LITEANU, CONSTANŢA STRUSIEVICI şi GH. RUSU

Pentru dozarea silicei din argile şi produse similare, metodele cele mai indicate sînt cele gravimetrice. Metodele colorimetrice şi în general cele care pleacă de la trecerea acidului silicic în acid silicomolibdenic, nu sînt aplicabile la materialele cu un conţinut ridicat în silice. În aceste cazuri, rezultatele sînt mai mici [1], datorită trecerii parţiale a acidului silicic într-o formă coloidală (neionizată), care cu acidul molibdenic nu mai trece în complexul silicomolibdenic de culoare galbenă.

Desigur din acelaşi motiv, F. K. Gerke şi I. I. Kardakova [2], după un studiu asupra metodelor colorimetrice şi nefelometrice de dozare a SiO_2, afirmă că aceste metode nu sînt destul de sigure.

Dintre metodele gravimetrice, cele mai rapide sînt următoarele:

a) Metoda de coagulare cu gelatină a acidului silicic obţinut prin tratarea cu HCl a topiturii alcaline a silicatului, care după filtrare şi spălare, se calcinează la SiO_2 şi se evaporă cu HF [3]. Durata $2-2^1/_2$ ore.

b) Metoda bazată pe dezagregarea silicaţilor cu $H_2SO_4 + HF$, cînd SiO_2 este îndepărtat ca SiF_4. Pierderea în greutate indică conţinutul în SiO_2 [4].

Această din urmă metodă este însoţită de erori mari, deoarece cationii prezenţi în materialul de analizat se găsesc în parte sau în întregime sub formă de sulfaţi, după îndepărtarea acidului fluorhidric, pe cînd în materialul calcinat înainte de adaosul de $H_2SO_4 + HF$ se găseau sub altă formă. Are loc deci, în cazul acestei analize o variaţie a greutăţii, nu numai din cauza volatilizării silicei ca SiF_4, ci şi din alte motive.

Dacă dezagregarea se face cu $HNO_3 + HF$, are loc şi în acest caz, o variaţie a greutăţii, nu numai datorită îndepărtării silicei ca SiF_4, ci şi datorită faptului că la calcinarea ce urmează acestei operaţii, metalele alcaline pot rămînea ca fluoruri, în timp ce înainte de atacul silicatului se găseau « ca oxizi ».

Este de observat că nesiguranţa tuturor metodelor gravimetrice, ca şi durata lungă a analizei, provin de la operaţia de insolubilizare.

O completă separare din soluţie a acidului silicic necesită mai multe evaporări la sec şi filtrare de fiecare dată [3], deci zeci de ore. Cea mai rapidă insolubilizare

*) Comunicare prezentată în şedinţa Secţiunii de ştiinţe tehnice şi chimice a Academiei R.P.R. din 15 septembrie 1954.

care de altfel este numai parţială, necesită totuşi o evaporare la sec însoţită de o şedere de 1—2 ore la etuvă la 110—130°, operaţie care în ansamblu necesită 4—5 ore.

Insolubilizarea cu acid sulfuric sau cu acid percloric prin evaporarea soluţiei obţinute după dizolvarea topiturii, pînă la apariţia vaporilor de SO_3, respectiv de acid percloric, necesită de asemenea în medie 3—4 ore.

În prezenta lucrare se expune o nouă metodă rapidă pentru dozare a SiO_2 din silicaţi.

Din proba de analizat pulverizată cît mai bine (prin sita de 4 900 ochiuri/cm²) se ia 0,2—0,5 g şi se amestecă cu de 10 ori cantitatea sa cu $KHSO_4$ sau $K_2S_2O_7$ şi se trece într-un creuzet de platină. Se încălzeşte apoi creuzetul cu precauţie, pînă ce masa se topeşte. La început, şi mai ales în cazul folosirii $KHSO_4$, se formează o spumă care se poate revărsa peste creuzet şi de aceea în această fază se va lucra cu flacăra mică a becului şi cu atenţie. După ce a încetat formarea spumei, se măreşte flacăra becului şi din topitură se degajă fum de SO_3. Se menţine creuzetul pe triunghi pînă la încetarea degajării de SO_3, cînd topitura se transformă într-o masă solidă. Din acest moment, creuzetul se ţine încă 3—4 minute la temperatura de aproximativ 800° (roşu închis).

$KHSO_4$ se topeşte la 218,6° [5] şi pe măsură ce temperatura creşte, trece în pirosulfat şi apă: $2\ KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$.

Pe măsură ce temperatura se ridică, pirosulfatul se descompune în K_2SO_4 şi SO_3; $K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$. Cînd tot pirosulfatul a fost transformat în sulfat şi anhidridă sulfurică, topitura se transformă într-o masă solidă.

Principial, acţiunea dezagregantă a SO_3 o putem reprezenta prin următoarele reacţii:

$$H_4Al_2Si_2O_9 + 3\ SO_3 = Al_2(SO_4)_3 + 2\ SiO_2 + 2\ H_2O$$

$$CaAl_2Si_2O_8 + 4\ SO_3 = Al_2(SO_4)_3 + CaSO_4 + 2\ SiO_2$$

$$2KAlSi_3O_8 + 4\ SO_3 = K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 6\ SiO_2.$$

Este de preferat folosirea directă a pirosulfatului, deoarece în acest caz spuma este mai redusă, fiindcă nu se degajă apă. Din cauza acestei comportări a pirosulfatului, respectiv a anhidridei sulfurice, silicea apare de la început insolubilizată, datorită pe de o parte temperaturii ridicate de lucru (800°), iar pe de altă parte, ca o consecinţă a condiţiilor de dezagregare, nu apare de loc acid silicic.

În acest mod, deci, s-a combinat operaţia de dezagregare a siliçatului cu operaţia de transformare (insolubilizare) a acidului silicic în silice în forma insolubilă, uşor de filtrat şi spălat.

Creuzetul cu topitura se răceşte prin introducerea într-un pahar cu apă, cu scopul de a realiza desprinderea reziduului de pereţii creuzetului.

După răcire, creuzetul se introduce împreună cu capacul într-un pahar care conţine 50—100 cm³ dintr-o soluţie care conţine 2 vol. apă + 1 vol. HCl conc., sau 3 vol. apă + 1 vol. H_2SO_4 conc.

Se fierbe 2—3 minute. Cu ajutorul unei baghete se scoate creuzetul de platină, se spală cu apă pe dinafară, apoi se prinde cu mîna şi se spală şi interiorul. Capacul se scoate cu bagheta pînă deasupra nivelului soluţiei şi se spală cu piseta pe partea dinspre interiorul vasului, după care se prinde între două degete de margine şi se spală şi cealaltă faţă.

Se lasă 1—2 minute, în care timp se depune sub forma unei mase pulverulente şi se filtrează la vid (trompa de apă) printr-o pîlnie Büchner cu hîrtie de filtru

bandă albastră. Hîrtia de filtru se așează astfel în pîlnia Büchner, încît să acopere interiorul acesteia pînă la margine. Hîrtia se potrivește în pîlnie în stare uscată, se umezește apoi cu apa și cu degetul se aplică cît mai complet, pe fundul și pereții pîlniei.

Este de notat că după fierbere cu soluția de HCl sau de H_2SO_4, soluția de deasupra sedimentului nu este complet clară, datorită sulfaților bazici de fier și de aluminiu, care nu se dizolvă în aceste condiții în soluția de acid. Filtratul este complet clar. Se spală de asemenea la trompă de 7—8 ori cu o soluție de HCl 5 % și apoi de 3—4 ori cu apă fierbinte.

Hîrtia cu reziduul insolubil se introduce într-un creuzet de platină, se usucă, se arde și se calcinează la temperatura de aproximativ 1 000°. Se cîntărește și se evaporă SiO_2 cu 5—6 cm^3 HF conc. și 3—4 picături de H_2SO_4 concentrat. Evaporarea silicei se face pe baie de aer în scopul accelerării operației, după care se calcinează 2—3 minute la temperatura de aproximativ 1 000° și se cîntărește din nou. Diferența de greutate reprezintă cantitatea de SiO_2 din proba de silicat luat în lucru.

Suspensia apoasă a reziduului, atît înainte de evaporare, cît și după evaporarea cu HF, în prezență de albastru de bromtimol are culoarea galbenă, are deci pH—ul ~ 6, ceea ce indică absența silicatului de calciu, respectiv a aluminatului de calciu și feritului de calciu, combinații care s-ar fi putut forma între $CaSO_4$ și SiO_2, respectiv Al_2O_3 și Fe_2O_3. Rezultă deci că la temperatura de calcinare de aproximativ 1 000°, deși reziduul de Al_2O_3 și Fe_2O_3 este mare, sulfatul de calciu eventual prezent nu este descompus. Rezultă că în aceste condiții, atît înainte de evaporarea SiO_2 cît și după evaporare cu HF, în reziduu sînt aceleași combinații (aceste încercări s-au făcut pe argile care aveau pînă la 8 % CaO).

La calcinarea reziduului insolubil în soluția de HCl sau de H_2SO_4, sulfații bazici de fier și de aluminiu trec în oxizi și în scopul împiedicării reacției dintre SiO_2 și $CaSO_4$ eventual prezent, temperatura de calcinare nu va trece de 1 000°.

Într-adevăr, reacția dintre $CaSO_4$ și SiO_2 pe de o parte, și între Al_2O_3 și Fe_2O_3 pe de altă parte, are loc la temperatura de aproximativ 950° [6].

Durata unei determinări de SiO_2 după metoda propusă nu trece de două ore. Metoda de dozare a silicei cu gelatină, executată în același laborator, filtrîndu-se de asemenea la trompă, a necesitat în medie două ore.

Din cele expuse, reiese că economia mare de timp se datorește dezagregării, care duce la obținerea de la început a unei silice insolubile, care se filtrează și se spală foarte ușor la trompă, economisindu-se astfel mult timp.

Metoda este ușor de executat și dă rezultate concordante.

Este de observat faptul că, dacă dezagregarea silicatului cu pirosulfat se conduce numai pînă la menținerea topiturii, deci nu pînă la trecerea acesteia într-o masă solidă, silicea se insolubilizează numai parțial, cea mai mare parte trece în soluție, la reluarea cu apă sau cu acid a topiturii, și de aceea în aceste condiții este necesară operația insolubilizării cu HCl, HNO_3, H_2SO_4 sau $HClO_4$ [7], [8].

Pentru analiza completă a unui silicat, filtratul se culege într-un balon marcat de 250 sau 500 cm^3. După spălare nu se aduce cu apă la semn. În același scop reziduul de la evaporarea silicei cu HF se dezagregă în creuzetul de platină cu $K_2S_2O_7$ iar după răcire se ia cu o soluție de HCl sau H_2SO_4 și se fierbe. Se trece cantitativ soluția astfel obținută la filtratul din balonul marcat, apoi cu apă se aduce la semn. În această soluție urmează să se dozeze ceilalți componenți ai silicatului în afară de metalele alcaline.

În tabloul nr. 1 sînt cuprinse rezultatele dozării SiO_2 dintr-o serie de silicați, în comparație cu unele din cele mai uzuale metode și anume:

a) Metoda cu gelatină a lui N. A. Tananaev și M. K. Buitcikov [9], așa cum se găsește descrisă de P. I. Vasiliev [1].

Tabloul nr. 1

Metoda / Minereu	Metoda propusă cu $KHSO_4$		Metoda cu gelatină		Metoda cu $HClO_4$		Metoda de insolubilizare cu HCl	
	% SiO_2	% Rezid	% SiO_2	% Rezid	% SiO_2	% Rezid	% SiO_2	% Rezid
	47,08	9,03	47,30	0,90	47,69	1,43	46,40	6,00
	47,20	8,20	47,28	0,01	47,88	0,74	46,62	5,74
	47,10	8,00	47,10	0,08	47,63	0,51	46,47	5,10
	46,94	7,40	47,20	1,16	47,64	0,40	46,58	7,39
Argilă Cluj Fabrica de porțelan	$M = 47,08$ $S^2 = 1,15.10^{-2}$ $SM = 5,38.10^{-2}$ $t_{0,95} = 3,18$ $E_{0,95} = 0,17$		$M = 47,22$ $S^2 = 8,26.10^{-3}$ $S_M = 4,54.10^{-2}$ $t_{0,95} = 3,18$ $E_{0,95} = 0,11$		$M = 47,71$ $S^2 = 1,25.10^{-3}$ $S_M = 5,59.10^{-2}$ $t_{0,95} = 3,18$ $E_{0,95} = 0,18$		$M = 46,53$ $S^2 = 1,04.10^{-3}$ $S_M = 5,10.10^{-2}$ $t_{0,95} = 3,18$ $E_{0,95} = 0,16$	
	$t = 1,99$							
	$t = 8,09$							
	$t = 7,48$							
Argilă Cluj Tăietura Turcului	49,20	5,84	50,34	1,82			48,02	6,53
	49,42	11,85	50,10	3,67			47,97	5,76
	49,46	11,54						
	49,21	8,38						
Caolin	51,94	14,98	52,00	0,09	52,02	1,72	50,94	0,58
	51,91	12,96	52,11	1,24	51,87	—	50,89	0,43

b) Metoda de insolubilizare cu acid clorhidric. Dezagregarea se face cu un amestec de $Na_2CO_3 + K_2CO_3$, iar insolubilizarea se face cu acid clorhidric după 3. evaporări la sec și menținerea după ultima evaporare cu HCl, la etuvă, la 130° timp de două ore.

c) Metoda de insolubilizare cu $HClO_4$. Dezagregarea se face de asemenea cu $Na_2CO_3 + K_2CO_3$. Topitura se dizolvă în HCl și se evaporă pe baia de apă. Aproape de sec se adaugă 10 cm^3 de acid percloric 40 % și se continuă evaporarea pe baia de aer pînă la fum alb de $HClO_4$ timp de 10 minute.

Din cauza sulfaților bazici de fier și aluminiu, parțial insolubili în soluția de acid clorhidric sau acid sulfuric, reziduul rămas după evaporarea silicei cu HF este mai mare în cazul metodei propuse. Dar acest fapt nu are nici o consecință asupra rapidității și exactității metodei.

Pentru caracterizarea metodei de analiză se folosește metoda statistică mai nouă, aplicată la un număr redus de determinări ($n<30$), așa cum este cazul în analiza chimică [10] luîndu-se în considerare numai rezultatele analizei unei argile pentru care avem și mai multe determinări. Exprimarea rezultatelor precum și compararea metodelor amintite s-a făcut în modul arătat în Comunicarea publicată în această revistă (p. 56).

Astfel pentru $\alpha = 0{,}95$ și pentru $k = n - 1 = 4 - 1 = 3$, avem $t_\alpha = 3{,}18$, iar raportul de semnificație t la compararea față de metoda cu gelatină este 1,99, deci cele două metode nu sînt esențial diferite, precizia lor fiind practic aceeași (dispersiile sînt de același ordin de mărime).

Față de metoda de insolubilizare cu acid percloric și cu acid clorhidric, așa cum a fost descrisă, metoda propusă este esențial diferită, deoarece $t > t_\alpha$ și anume 8,09 în primul caz și 7,48 în cel de-al doilea caz. Metoda cu acid percloric dă rezultate mai mari, dar este cu mult mai îndelungată, iar metoda cu acid clorhidric dă rezultate mai mici și este și mai îndelungată.

НОВЫЙ МЕТОД БЫСТРОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ SiO_2 В СИЛИКАТАХ (ГЛИНА, КАОЛИН, БОКСИТ)

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Описывается новый метод быстрого определения кремнезема в глине или других подобных материалах.

Метод основывается на разложении силикатов при помощи $KHSO_4$ или $K_2S_2O_7$ до полного перехода пиросульфата в K_2SO_4 и SO_3.

Расплавленная масса переходит в твердую массу, которую выдерживают 3—4 минуты при 800°. В этих условиях наряду с полным разложением силиката происходит и переход кремнезема в нерастворимое состояние.

Охлажденную массу обрабатывают раствором HCl (2 объема воды + 1 объем соленой кислоты) или раствором H_2SO_4 (3 объема воды + 1 объем серной кислоты), после чего некоторое время кипятят (2—3 минуты). Отфильтровывают и промывают с отсасыванием на воронке Бюхнера, пользуясь фильтром с «голубой бандеролью». Прокаливают и выпаривают SiO_2 и HF.

Продолжительность анализа составляет не более 2 часов.

Результаты определений SiO_2, полученных для ряда силикатов, по сравнению с другими методами (с желатином, с переводом в нерастворимое состояние при помощи HCl и $HClO_4$), показывают, что описанный метод по быстроте и точности соответствует методу с желатином и $HClO_4$.

UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR LE DOSAGE RAPIDE DE LA SILICE DANS LES SILICATES (ARGILE, KAOLIN, BAUXITE)

(RÉSUMÉ)

On décrit une nouvelle méthode rapide pour le dosage de la silice dans l'argile et les matériaux similaires.

La méthode est basée sur la désagrégation du silicate par le $KHSO_4$ ou le $K_2S_2O_7$, non seulement jusqu'à l'état de masse fondue mais jusqu'à ce que tout le pyrosulfate passe à l'état de K_2SO_4 et de SO_3.

La masse fondue se transforme en une masse solide qui est maintenue durant 3 à 4 minutes à 800°. Dans ces conditions a lieu la désagrégation du silicate en même temps que l'insolubilisation de la silice.

La masse fondue refroidie est reprise par une solution d'acide chlorhydrique (2 volumes d'eau + 1 volume d'acide chlorhydrique) ou bien par une solution d'acide sulfurique (3 volumes d'eau + 1 volume d'acide sulfurique). On porte à ébullition durant 2 à 3 minutes. On filtre et on lave à la trompe à eau sur un entonnoir « Büchner » et sur un filtre à bande bleue. On calcine et on évapore la silice avec de l'acide fluorhydrique.

La durée d'une analyse est de 2 h. au maximum.

Les résultats obtenus par cette méthode de dosage de la silice dans une série de silicates démontrent que, par comparaison à d'autres méthodes (à la gélatine, par insolubilisation, aux acides chlorhydrique et perchlorique) cette méthode est similaire, en ce qui concerne la rapidité et la précision, aux méthodes à la gélatine et à l'acide perchlorique.

BIBLIOGRAFIE

1. P. I. Vasiliev, *Metodî uskorennogo analiza karbonatnîh porod.* Gosgheolizdat, Moscova, 1951, p. 4.
2. F. K. Gerke i I. I. Kardakova, Zavod. laborator., 1935, t. 4, p. 1343.
3. W. F. Hillebrand, J. Amer. Chem. Soc., 1902, t. 24. p. 362.
4. S. Cole a. S. Scholes, J. Amer. Ceram. Soc., 1934, t. 17, p. 134.
5. J. Kendall a. M. Landon, J. Amer. Chem. Soc., 1920, t. 42, p. 1135.
6. G. Marchal, J. Chim. Phys., 1926, t. 23, p. 38.
7. W. F. Hillebrand, Jahrberichte Chem., 1902, p. 468.
8. * * * Stas 2678—1951, p. 4.
9. N. A. Tananaev i M. K. Buitcikov, Z. Anal. Chem., 1935, t. 103, p. 349.
10. N. P. Komar, Jurn. Analit. Himii, 1952, nr. 6, p. 325.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1–2, 1955

COMPORTAREA REFRACTARELOR DOLOMITICE STABILIZATE ÎN CUPTORUL MARTIN *)

DE

V. SINIANSKY, EL. BĂRBULESCU, R. LÖBEL şi AL. KISSLING

Cuptorul Martin este agregatul de bază în industria oţelului şi consumatorul principal de materiale refractare.

Pentru a putea rezista solicitărilor grele la care sînt supuse: temperatură de regim 1650°C, şoc termic, uzură mecanică, atacul chimic al băii metalice şi al gazelor, materialele refractare din care este construit cuptorul trebuie să posede calităţi refractare superioare.

De calitatea materialelor refractare din care este construit depinde durata campaniei de lucru, micşorarea întreruperilor pentru reparaţii, cu alte cuvinte însăşi productivitatea cuptorului. Elaborarea şarjelor rapide, pe lîngă alte condiţii principale, necesită pentru boltă, pereţi şi vatră, materiale refractare de calitate superioară.

Pînă acum în R.P.R., partea cuptorului Martin ce vine în contact cu baia metalică şi pereţii se construiau din refractare magnezitice de import. Lucrarea de faţă face parte dintr-o serie de lucrări [1], [2], [3], [4], care au drept scop să dovedească posibilitatea de înlocuire a refractarelor magnezitice de import, cu refractare dolomitice stabilizate fabricate din materii prime indigene.

Încercările s-au făcut la cuptoare Martin de 6 tone. Pentru a se obţine rezultate comparative, s-au făcut ziduri în poziţii echivalente, cu materiale refractare dolomitice stabilizate fabricate din materii prime indigene şi refractare magnezitice de import.

Refractarele dolomitice stabilizate, fabricate după procesul tehnologic elaborat de ICEMET, la fabrica « Durabil » din Oraşul Stalin, au avut următoarele caracteristici:

Stabilitatea	Rezistenţă nelimitată la fierbere în apă şi la depozitare în aer
Refractaritatea	I.P. 200
Greutatea specifică	3,52 g/cm^3
Greutatea volumetrică	2,85 g/cm^3
Porozitatea	14%
Contracţie ulterioară	0,19%
Compoziţia chimică	MgO = 41,67%

*) Comunicare prezentată în şedinţa din 15 noiembrie 1954.

	CaO	= 37,87%
	SiO_2	= 13,62%
	Fe_2O_3	= 5,38%
	Al_2O_3	= 0,45%
	P_2O_5	= 1,17%
Compoziţia mineralogică calculată		
	MgO	41,60%
	$3CaO.SiO_2$	27,55%
	$2CaO.SiO_2$	18,23%
	$2CaO.Fe_2O_3$	7,93%
	$4CaO.Fe_2O_3.Al_2O_3$	2,14%
	$3CaO.P_2O_5$	2,55%

Examenul microscopic al materialelor refractare dolomitice stabilizate confirmă parageneza rezultată din calcul.

Mineralele refractare (periclazul, silicatul bicalcic şi silicatul tricalcic) sînt ideomorfe de acelaşi ordin de mărime (0,05) mm.

Periclazul de culoare roz cu incluziuni sferice de spineli, rar incluziuni de spineli lamelari.

Silicatul bicalcic de culoare galbenă este lipsit de clivaj. Birefringenţa maximă determinată $n\gamma - n\alpha = 0{,}020$. Culoarea galbenă este cauzată de Fe_2O_3 conţinut în soluţie solidă.

Silicatul tricalcic este incolor, granular, birefringenţa maximă determinată $n\gamma - n\alpha = 0{,}010$.

Brownmilleritul şi feritul bicalcic formează o peliculă brună continuă în jurul mineralelor refractare.

Materialele refractare magnezitice, zidite pentru comparaţie, au aceleaşi proprietăţi ca şi cele zidite în cuptorul electric, cînd s-au făcut încercările de înlocuire cu refractarele dolomitice indigene [4].

★

Zidirile experimentale s-au făcut în cuptoare, locuri şi campanii diferite.

1. Prima zidire s-a făcut la unul din stîlpii uşii de încărcare (fig. 1) începînd de la nivelul zgurii, sub nivelul uşilor de încărcare, pînă sub boltă.

S-au zidit circa 132 bucăţi cărămizi refractare dolomitice în 13 rînduri la stîlpul cu baza de 61×55 cm (fig. 2) Mortarul utilizat a fost magnezită fin măcinată.

Celălalt stîlp al uşii de încărcare s-a zidit în acelaşi fel, din refractare magnezitice importate.

Uscarea zidăriei a fost făcută cu lemne şi cu gaz. Tot timpul cît cuptorul a mers în gol la 1 500—1 700°C, refractarele dolomitice s-au prezentat la fel de bine ca şi refractarele magnezitice, păstrîndu-şi aspectul iniţial. Pe măsura elaborării şarjelor de oţel, stîlpii uşii de încărcare s-au uzat în proporţiile arătate în tabloul nr. 1.

Din observaţiile noastre şi ale specialiştilor uzinii la care s-au făcut încercările, începînd încă de la şarja a treia s-a constatat o deosebire netă în comportarea

refractarelor dolomitice stabilizate şi a refractarelor magnezitice din import. Refractarele magnezitice s-au contractat, s-au deformat şi apoi au început să cadă

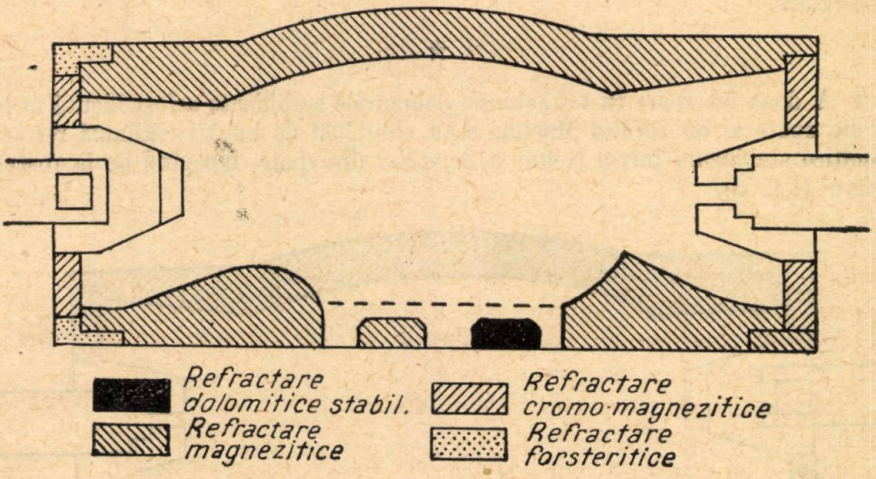


Fig. 1. — Secţiune în cuptorul Martin cu indicaţia stîlpului zidit cu dolomită stabilizată.

Tabloul nr. 1

Uzura materialelor refractare zidite în stîlp, în funcţie de numărul de şarje

		Nr. de şarje						Observaţii
		7	10	20	34	45	61	
Magnezitice importate	Uzura %	2	10	20	30	—	—	Reparaţiile prin îmbulgărire s-au început după şarja 35
Dolomitice stabilizate R.P.R.		2	5	10	20	25	30	Reparaţiile prin îmbulgărire s-au început după şarja 62

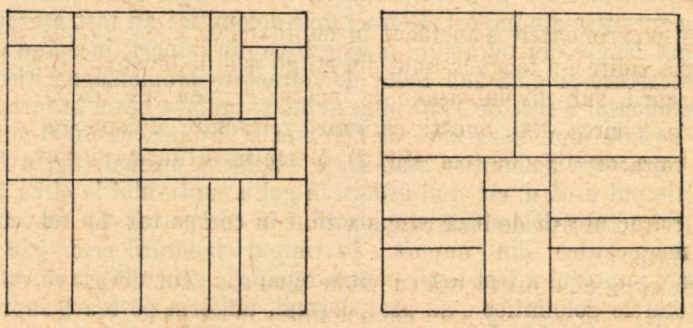


Fig. 2. — Aşezarea cărămizilor din rîndul I şi II.

în baia metalică, în timp ce refractarele dolomitice stabilizate nu prezentau contracţii, crăpături sau deformaţii. Uzura la aceste refractare s-a făcut normal, progresiv,

cum se vede în tabloul nr. 1. După 484 de şarje, cuptorul a fost oprit pentru reparaţie. În restul de stîlp refractarele dolomitice stabilizate au rămas pînă la sfîrşit nedeformate.

★

2. A doua încercare cu refractarele dolomitice stabilizate a fost făcută în peretele din spate al cuptorului Martin. S-au zidit 330 de bucăţi cărămizi refractare dolomitice stabilizate într-o treime a peretelui din spate, începînd de la rostul de dilatare (fig. 3).

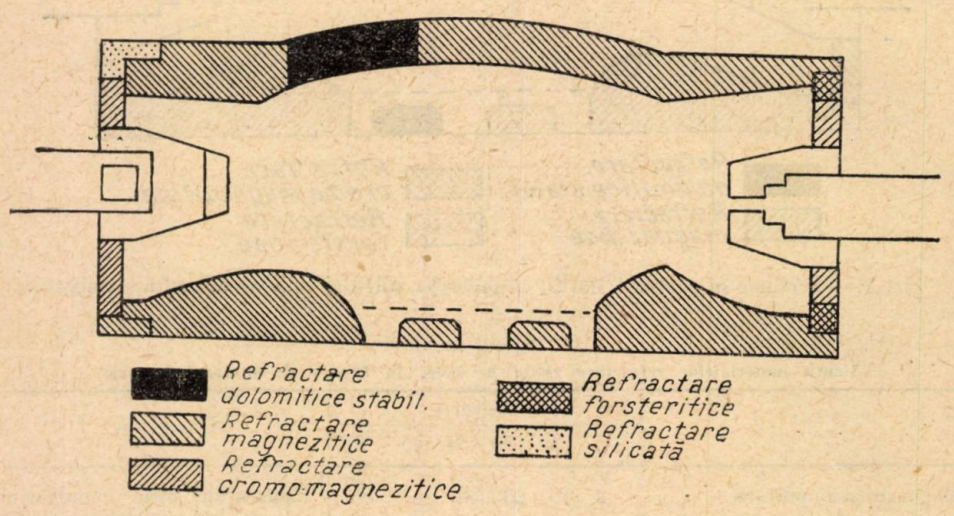


Fig. 3. — Secţiune prin cuptorul Martin cu indicarea porţiunii zidite cu refractare dolomitice stabilizate.

În treimea simetrică şi restul aceluiaşi perete s-au zidit pentru comparaţie refractare magnezitice din import. Refractarele dolomitice au fost aşezate pe fundamentul şi baza făcute din refractare magnezitice din import, începînd de la nivelul zgurii de descărcare şi pînă sub bolta de refractare cromomagnezitice. Înălţimea zidului experimental a fost de 1120 mm, avînd suprafaţa bazei în formă de trapez (baza mare de 900 mm, baza mică de 600 mm şi lăţimea de 1000 mm). Aşezarea cărămizilor refractare dolomitice stabilizate s-a făcut normal (fig. 4).

Atît în timpul uscării, cît şi al arderii în gol a cuptorului la circa 1600°C, căptuşeala din refractare dolomitice stabilizate s-a comportat la fel cu aceea din refractare magnezitice din import. În timpul elaborării celor 546 de şarje de oţel, după care cuptorul a fost oprit pentru reparaţie generală planificată, s-a observat că refractarele dolomitice s-au uzat normal, uniform pe toată suprafaţa interioară a peretelui, fără să prezinte goluri de contracţie între cărămizi sau goluri de uzură, pe cînd refractarele magnezitice din import s-au uzat neuniform, întregul perete prezentînd spărturi, topituri şi goluri mari. Refractarele magnezitice din import s-au uzat atît de mult, încît începînd de la şarja 380 au început să apară pete mari roşii la exteriorul peretelui zidit cu refractare magnezitice.

La dărîmarea cuptorului, peretele din spate se prezenta în secțiune, la jumătatea înălțimii, ca în figura 5.

Zidirea peretelui din spate, făcută din refractare dolomitice, putea să mai funcționeze mult timp, deoarece aceste refractare se prezentau mai bine, în com-

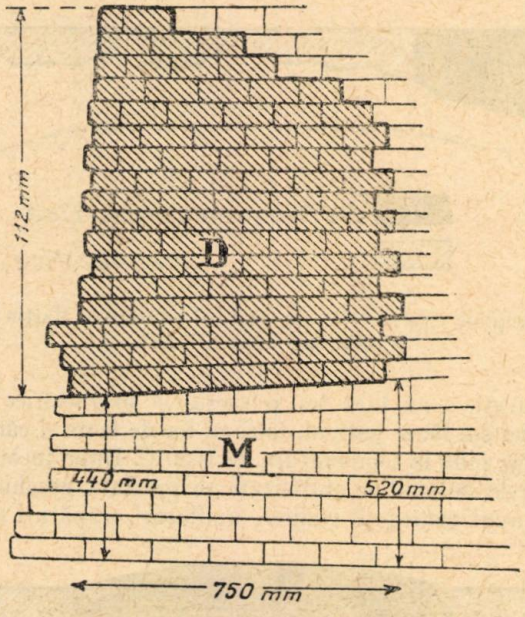


Fig. 4. — Așezarea refractarelor dolomitice într-o treime a peretelui din spate al cuptorului Martin de 6 tone.

Tabloul nr. 2

Grosimea peretelui din spate al cuptorului Martin, după terminarea campaniei de lucru

	Grosimea inițială a peretelui în mm	Grosimea peretelui după 546 șarje în mm
Refractare magnezitice de import	600	260
Refractare dolomitice stabilizate	600	330

parație cu refractarele magnezitice, zidite în treimea simetrică a peretelui din spate (tabloul nr. 2).

Mare parte din cărămizile refractare dolomitice au fost scoase din zidărie intacte și au fost reutilizate.

★

3. La încercarea a treia făcută într-un cuptor Martin de 6 tone, s-a zidit întreg peretele din spate cu refractare dolomitice, între rosturile de dilatare (fig. 6),

pe o înălţime de circa 1,3 m, începînd de la al cincilea rînd de la vatră pînă sub bolta de silica.

La această încercare s-au folosit circa 1000 de bucăţi cărămizi refractare dolomitice stabilizate, care s-au aşezat pe lat (fig. 7).

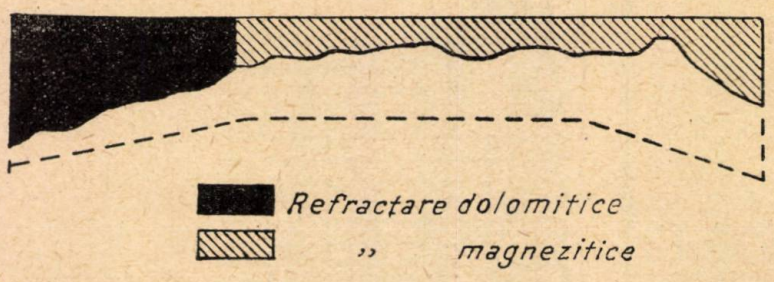


Fig. 5. — Secţiune prin peretele din spate al cuptorului Martin la jumătatea înălţimii după utilizare.

Pentru comparaţie s-au luat tot refractarele magnezitice din import.

Uscarea zidăriei s-a făcut normal, întîi cu foc de lemn şi cărbuni, apoi cuptorul a fost încălzit cu gaz pînă la temperatura de 1620°C. După încălzirea în gol s-a constatat că refractarele dolomitice stabilizate se prezintă neschimbate, aşa cum au fost zidite, nu au avut contracţii vizibile, umflături, crăpături sau aşchieri. Refrac-

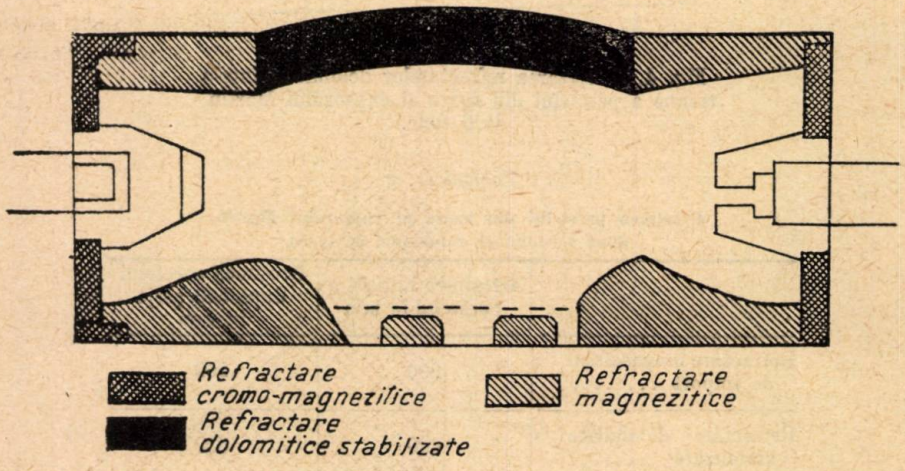


Fig. 6. — Secţiunea prin cuptorul Martin cu indicaţia peretelui din spate zidit din refractare dolomitice stabilizate.

tarele magnezitice din import însă, după aceeaşi perioadă prezintă crăpături, înfoieri şi aşchieri.

La examinările făcute în timpul elaborării şarjelor de oţel, s-a observat încă de la început o diferenţiere între comportarea refractarelor magnezitice din import şi a refractarelor dolomitice experimentate. Refractarele magnezitice au prezentat

crăpături, înfoieri și aschieri, iar de la șarja 54 au apărut topituri ușoare pe suprafața peretelui.

Refractarele dolomitice stabilizate s-au comportat bine chiar atunci cînd cup-

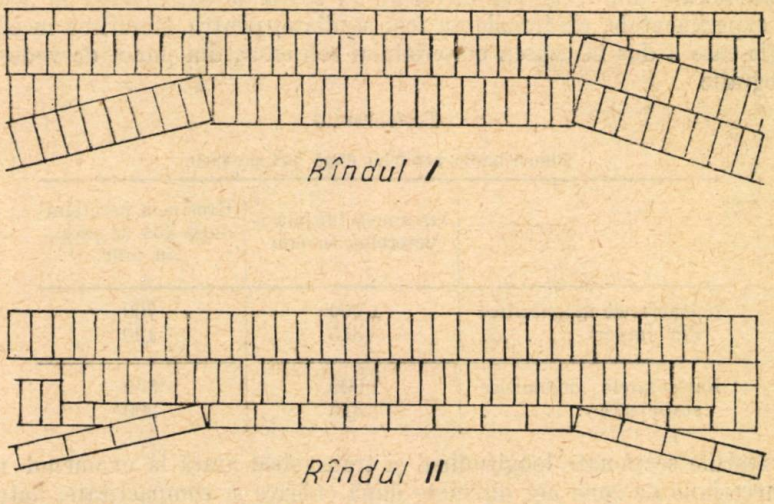


Fig. 7. — Așezarea cărămizilor dolomitice stabilizate în zidirea peretelui din spate a cuptorului Martin.

torul a avut un mers neregulat, fiind încălzit perioade mari în gol, cu ridicări și coborîri bruște de temperatură, ca și atunci cînd s-a lucrat cu șarje mărite. Din cauza mersului neregulat a cuptorului din această campanie, numărul șarjelor de oțel elaborate a fost mai mic cînd cuptorul a fost oprit pentru reparația planificată.

După elaborarea a 464 de șarje de oțel, în majoritate puternic aliat, peretele din spate, făcut în întregime din refractare dolomitice stabilizate, se prezenta încă bine și putea să mai funcționeze încă mult timp. La dărîmare, peretele avea dimensiunile trecute în tabloul nr. 3 și avea aspectul din figura 8.

Aspectul feței interioare a peretelui zidit din refractare dolomitice este normal, cu foarte mici asperități, prezintă o uzură uniformă pe toată suprafața interioară a peretelui, fără goluri sau crăpături, deși reparația la cald în timpul acestei campanii a fost ca și inexistentă.

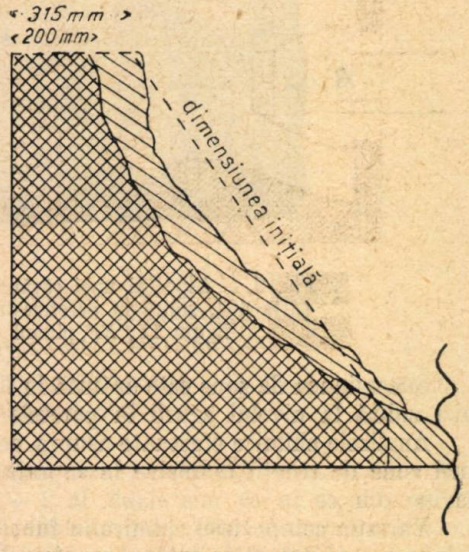


Fig. 8. — Secțiune prin peretele din spate la terminarea campaniei.

Peretele din faţă, zidit din refractare magnezitice din import, care a funcţionat în aceleaşi condiţii ca refractarele dolomitice, a prezentat o uzură înaintată, cu cavităţi care au redus mult dimensiunile iniţiale (tabloul nr. 3).

După fiecare din cele trei încercări, în afară de examinarea în ansamblu a zidăriei experimentale, cărămizile au fost studiate, pentru lămurirea mecanismului de reacţie care a dus la uzarea materialului refractar, din punct de vedere chimic şi petrografic.

Tabloul nr. 3

Dimensiunile peretelui după 464 de şarje

	Grosimea iniţială a peretelui, în mm	Grosimea peretelui după 464 de şarje, în mm
Refractarele magnezitice din import	1 000 315	700 120
Refractarele dolomitice stabilizate	1 000 315	850 200

Cărămizile secţionate longitudinal şi transversal arată la examenul microscopic o succesiune de zone net distincte după culoare şi compactitate, datorite gradului de infiltrare a zgurii şi a stadiului de reacţie cu zgura topită.

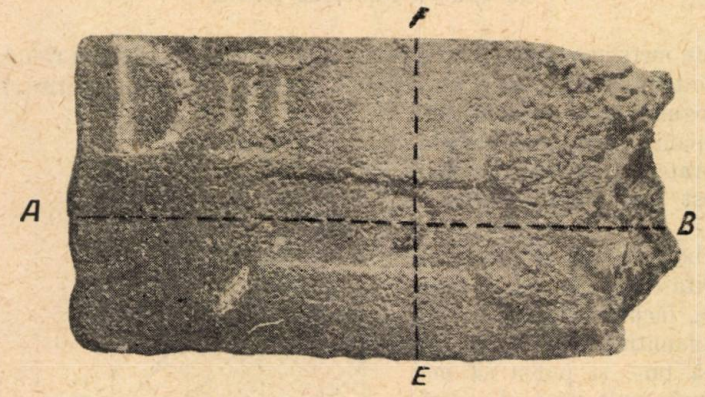


Fig. 9. — Aspectul unei cărămizi dolomitice stabilizate, după şarja 464, zidită în peretele din spate. *AB*, planul secţiunii din figura 11; *EF*, planul secţiunii din figura 12.

Succesiunea de zone este arătată în figura 9, fotografiile secţiunilor unei cărămizi zidită la nivelul zgurii în peretele din spate.

Analizele chimice efectuate asupra acestei cărămizi pun în evidenţă existenţa unei zone de reacţii intensive la suprafaţa de contact cu zgura, care spre interior devine din ce în ce mai slabă, la 2 — 3 cm adîncime fiind de valori neglijabile.

Variaţia compoziţiei chimice în funcţie de distanţa de la suprafaţa de contact cu zgura este redată în tabloul nr. 4 şi figura 10.

Variaţia compoziţiei chimice a acestor zone este redată grafic în figura 10.

Pentru examenul microscopic, probele de cărămizi refractare dolomitice au fost secționate longitudinal și transversal (fig. 11 și 12).

Microscopic se constată că zgura acționează asupra materialului refractar în special prin intermediul Fe_2O_3. Faza lichidă la temperatura înaltă, care la răcire

Tabloul nr. 4

Variația compoziției chimice în funcție de distanța de la suprafața de contact cu zgura

	Compoziția chimică, %							
	MgO	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	P_2O_5	Mn_3O_4
Zona netransformată exterioară	41,67	37,87	13,62	5,58	—	0,45	1,17	—
Zona vecină celei netransformate	41,81	37,10	13,35	4,59	0,10	1,41	1,19	—
15 cm de la contactul cu zgura	41,35	37,29	13,68	4,49	0,10	1,58	1,37	—
6 cm de la contactul cu zgura	40,48	37,11	13,47	5,37	urme	2,13	1,36	—
3 cm de la contactul cu zgura	40,20	57,03	13,51	5,44	»	2,22	1,23	—
2 cm de la contactul cu zgura	40,12	36,97	13,28	6,60	»	1,39	1,38	—
Zona de la contactul cu zgura	59,76	12,75	9,12	16,00	0,83	0,71	0,39	—
Zgura la 3 cm de la suprafața de contact cu refractarele	44,45	6,60	5,22	37,25	1,07	3,71	0,41	—
Zgura	40,10	2,57	1,89	36,41	5,94	2,57	0,38	9,86

formează brownmilleritul, este mai dezvoltată la suprafața de contact cu zgura, ajungînd la grosimi de cîțiva centimetri.

Silicatul bicalcic colorat inițial în galben a devenit verde în zona de pătrundere a zgurii; în același timp birefringența maximă este simțitor crescută.

Silicatul tricalcic în zonele mai depărtate de suprafața de contact cu zgura este incolor; în apropierea suprafeței de contact devine tulbure. CaO liber nu a fost identificat nici prin metode de analiză microchimică (fenol + nitrobenzen).

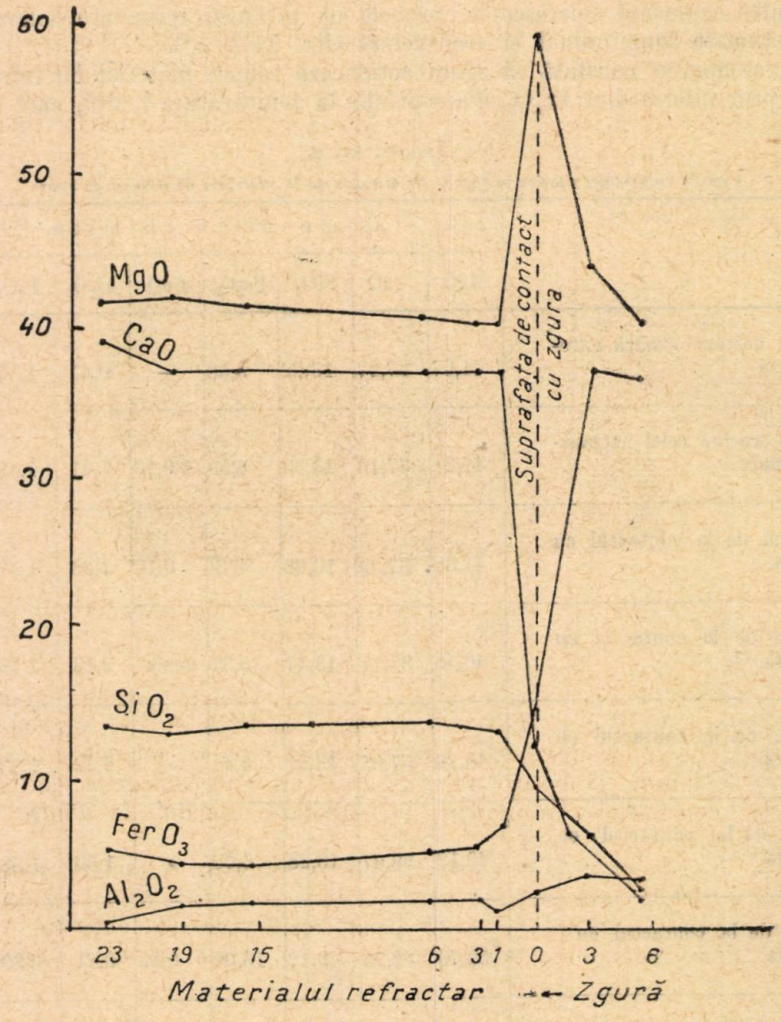


Fig. 10. — Variația compoziției chimice în diferitele zone ale cărămizilor refractare în funcție de distanța de la suprafața de contact cu zgura.

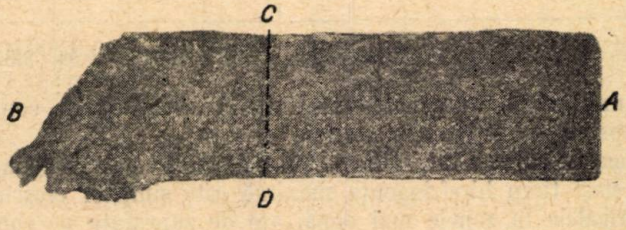


Fig. 11. — Secțiune longitudinală printr-o cărămidă dolomitică după utilizare.

Dincolo de zona cu cristale tulburi de $3CaO.SiO_2$, în apropierea suprafeței de contact cu zgura, pelicula de brownmillerit și ferit bicalcic este mai dezvoltată, conținutul de $3CaO.SiO_2$ scade, în timp ce conținutul de $2CaO.SiO_2$ crește. Se poate admite că $3Ca.SiO_2$ întîrzie degradarea materialului refractar prin cedarea CaO., necesar formării $2CaO.Fe_2O_3$ din zgură.

Periclazul își păstrează aspectul inițial pînă în vecinătatea zonei de contact cu zgura.

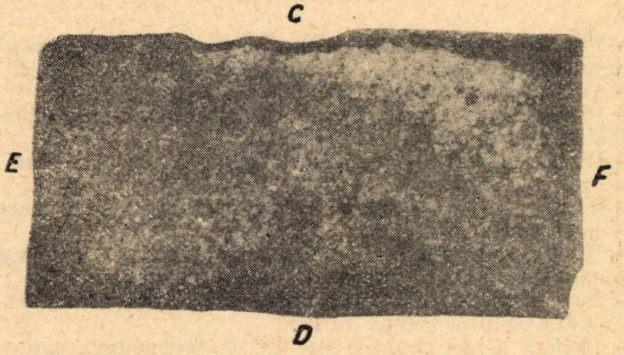


Fig. 12. — Secțiune transversală printr-o cărămidă dolomitică după utilizare

În urma observațiilor și examinărilor făcute în timpul celor trei experimentări a refractarelor dolomitice stabilizate în cuptorul Martin de 6 tone, s-a constatat că refractarele dolomitice stabilizate, fabricate după procesul tehnologic elaborat de ICEMET, la fabrica «Durabil», din Orașul Stalin, s-au comportat mai bine decît refractarele magnezitice din import, la elaborarea oțelului de diferite calități, puternic aliat.

Avînd în vedere că materia primă necesară fabricării refractarelor dolomitice stabilizate se găsește în cantități inepuizabile în țara noastră, ținînd seama că procesul tehnologic de fabricare este pus la punct, rezultatele bune obținute în cuptoarele industriale, organizarea fabricației curente a acestor produse urmează.

★

Prezenta lucrare a fost executată în cursul anilor 1953—1954, în cadrul «Institutului de cercetări metalurgice al minereurilor», (ICEMET).

ПОВЕДЕНИЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ДОЛОМИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ В МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧАХ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В работе приводятся результаты, полученные в связи со стабилизированными доломитовыми огнеупорами в облицовке мартеновской печи.

Испытания производились по сравнению с импортными магнезитовыми огнеупорами.

В испытательных облицовках стабилизированные доломитовые огнеупоры служили также хорошо, а иногда даже лучше, чем магнезитовые огнеупоры.

В заключение указывается, что стабилизированные доломитовые огнеупоры могут с успехом заменить дефицитные магнезитовые огнеупоры в облицовке мартеновской печи.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Разрез мартеновской печи с указанием колонны, облицованной стабилизированным доломитом.

Рис. 2. — Расположение кирпичей 1-го и 2-го ряда.

Рис. 3. — Разрез мартеновской печи с указанием мест, облицованных доломитовыми стабилизированными огнеупорами.

Рис. 4. — Расположение доломитовых огнеупоров в трети задней стенки мартеновской 6-тонной печи.

Рис. 5. — Разрез через заднюю стенку мартеновской печи на половине высоты, после прекращения кампании.

Рис. 6. — Разрез мартеновской печи, показывающий заднюю стенку, облицованную стабилизированными доломитовыми огнеупорами.

Рис. 7. — Расположение стабилизированных доломитовых кирпичей в облицовке задней стенки мартеновской печи.

Рис. 8. — Разрез через заднюю стенку по окончании кампании.

Рис. 9. — Вид стабилизированного доломитового кирпича из облицовки задней стенки после 464-й варки. *AB* — плоскость сечения, показанного на рисунке 11; *EF* — плоскость сечения, показанного на рисунке 12.

Рис. 10. — Изменение химического состава в различных зонах огнеупорных кирпичей в зависимости от растояния от поверхности соприкосновения со шлаком.

Рис. 11. — Продольный разрез через отработавший доломитовый кирпич.

Рис. 12. — Разрез через отработавший доломитовый кирпич.

LA MANIÈRE DONT SE COMPORTENT AU FOUR MARTIN LES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES DOLOMITIQUES STABILISÉS

(RÉSUMÉ)

On expose les résultats obtenus avec les briques réfractaires dolomitiques stabilisées, comprises dans la maçonnerie du four Martin.

Les essais ont été effectués par comparaison aux briques réfractaires magnésitiques importées.

Dans trois maçonneries d'essai, les briques réfractaires dolomitiques stabilisées se sont comportées tout aussi bien et parfois mieux même que celles magnésitiques.

On conclut que les matériaux réfractaires dolomitiques stabilisés peuvent remplacer avantageusement, dans la maçonnerie du four Martin, les matériaux réfractaires magnésitiques déficitaires.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Section dans le four Martin avec indication du pilier construit avec la dolomite stabilisée.

Fig. 2. — Arrangement des briques dans les rangées 1 et 2.

Fig. 3. — Section dans le four Martin avec indication de la portion construite avec les briques réfractaires dolomitiques stabilisées.

Fig. 4. — Arrangement des briques réfractaires dolomitiques dans un tiers du mur postérieur du four Martin de 6 tonnes.

Fig. 5. — Section dans le mur postérieur du four Martin, à mi-hauteur, après usage.

Fig. 6. — Section dans le four Martin avec indication du mur postérieur, construit en briques réfractaires dolomitiques stabilisées.

Fig. 7. — Arrangement des briques dolomitiques stabilisées dans la maçonnerie du mur postérieur du four Martin.

Fig. 8. — Section dans le mur postérieur à la fin de la campagne.

Fig. 9. — Aspect d'une brique dolomitique stabilisée, après la charge N° 464, maçonnée dans le mur postérieur. *AB* — le plan de la section de la fig. 11. *EF* — le plan de la section de la fig. 12.

Fig. 10. — La variation de la composition chimique dans les différentes zones des briques réfractaires par rapport à la distance de la surface de contact avec les scories.

Fig. 11. — Section longitudinale dans une brique dolomitique, après usage.

Fig. 12. — Section dans une brique dolomitique après usage.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Siniansky şi El. Bărbulescu, Revista MIMCM, anul, V, nr. 3, 1953.
2. V. Siniansky, Al. Kissling şi R. Löbel, Studii şi cercetări de mecanică şi metalurgie, t. V, nr. 1—2, ianuarie—iunie 1954, p. 201.
3. V. Siniansky, El. Bărbulescu, Al. Kissling şi O. Loucky, Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. V, nr. 1—4, ianuarie—decembrie 1953, p. 149.
4. V. Siniansky, El. Bărbulescu, R. Löbel şi Al. Kissling, Revista Metalurgia, 1954, anul 5, nr. 1—2.
5. I. R. Rait, *Basic Refractaries*. Iliffe, Londra, 1950.
6. Al. Rău, *Metalurgia oţelului*, (curs litografiat). Institutul politehnic, Bucureşti, 1952.
7. H. I. Chesters, *Steelplant refractaries*. The United Steel Comp. Sheffield, 1946.
8. P. P. Budnikov i A. S. Berejnoi, *Reakţii v tverdom sostoianii*. Promostroizdat, Moscova, 1949.
9. D. S. Beleankin, V. B. Ivanov i V. V. Lapin, *Petrografia tehniceskogo kamnea*. Izdatelostvo Akademii Nauk SSSR, Moscova, 1949.
10. G. N. Belearski, *Kladka staleplavîlnih pecei*. Metallurgizdat, Moscova, 1953.
11. V. Siniansky, Revista de chimie, 1953, anul IV, nr. 9.
12. K. C. Turhin i G. N. Oics. *Metallurghia stalimartenovskih proţessov* Metalurgizdat, Moscova, 1951.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1–2, 1955

ASUPRA AUTOXIDĂRII CAROTINOIDELOR

Nota I. MECANISMUL DE AUTOXIDARE AL α ŞI β-CAROTINEI*)

DE

C. BODEA şi E. NICOARĂ

Rezultatele obţinute pînă în prezent în lucrările noastre asupra acţiunii carotinoidelor în procese de autoxidare şi polimerizare [1], întreprinse în încercarea de a lămuri rolul fiziologic-vegetal al carotinoidelor, ridică o altă problemă, încă nelămurită, din chimia carotinoidelor, cea a autoxidării lor. Pentru un studiu al funcţionării carotinoidelor *in vivo*, autoxidarea pare să constituie un capitol important.

Problema autoxidării carotinoidelor cuprinde două aspecte, cel al mecanismului de autoxidare şi cel al produşilor de autoxidare. În prezentul studiu ne-am ocupat în primul rînd de mecanismul de autoxidare al α şi β-carotinei în soluţie.

Este o caracteristică a numeroase carotinoide, printre care se numără şi carotina α şi β, proprietatea de a se autoxida. Lăsate în contact cu aerul, cristalele de carotină cîştigă în greutate în urma fixării oxigenului molecular. Autoxidarea este însoţită de decolorarea cristalelor. Se obţine în cele din urmă o pulbere albă, de compoziţie necunoscută. Autoxidarea carotinei se manifestă şi în cazul soluţiilor ei în solvenţi organici, cît şi în cazul soluţiilor apoase coloidale. Expuse contactului cu aerul timp de mai multe zile, soluţiile se decolorează treptat, cele apos coloidale mai repede decît cele în solvenţi organici.

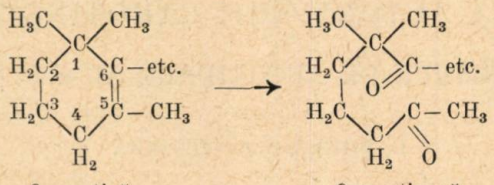
Autoxidarea carotinei şi a celorlalte carotinoide autoxidabile este cu atît mai accentuată, cu cît preparatele sînt mai puţin pure. Preparate purificate prin cristalizări şi cromatografieri repetate se autoxidează mai încet. Autoxidarea decurge mai repede în mediu slab acid, decît în mediu neutru sau slab bazic.

Autoxidarea carotinoidelor se atribuie de obicei caracterului lor puternic nesaturat. Mecanismul autoxidării a rămas însă necunoscut. Nu se cunoaşte de asemenea motivul, pentru care anumite carotinoide, ca rodoxantina, crocetina, bixina şi azafrina, care prezintă de asemenea o structură polienică, puternic nesaturată, se păstrează nemodificate în contact cu aerul şi nu prezintă deci fenomenul de autoxidare.

Prima întrebare care se pune în studiul autoxidării carotinei este aceea de a şti, care sînt punctele din moleculă, asupra cărora acţionează iniţial oxigenul

*) Comunicare prezentată în şedinţa din 15 septembrie 1954.

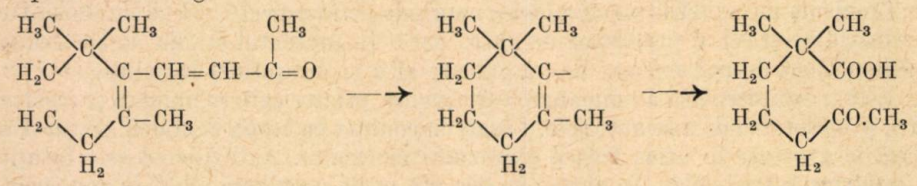
molecular. Unii autori admit că aceste locuri ar fi acelea care sînt expuse şi atacului oxigenului cedat de substanţe oxidante. Dacă se supune β-carotina unei oxidări menajate cu cantităţi limitate de acid perbenzoic sau acid cromic, se obţin produşi de oxidare de culoare intens portocalie, corespunzînd formulelor brute $C_{40}H_{56}O$ şi $C_{40}H_{56}O_2$, a căror constituţie nu a putut fi lămurită [2]. O oxidare ceva mai energică cu acid cromic, transformă β-carotina mai întîi într-o dicetonă, numită semi-β-carotinonă. Aceasta poate fi oxidată mai departe în tetracetonă, numită β-carotinonă[3]. Grupările cetonice se fixează pe atomii de carbon 5 şi 6 în urma deschiderii unuia (semi-β-carotinonă) sau a ambelor (β-carotinonă) cicluri iononice în dreptul dublei legături.



β-carotină β-carotinonă

Ambele carotinone formează cristale frumoase, de culoare intens roşie carmoisin.

Oxidarea mai energică a β-carotinei duce la ruperea catenei [4]. Printre produşii de oxidare se numără β-ionona, acidul geronic, o serie de acizi dicarboxilaţi şi altele. Acidul geronic şi acizii dicarboxilaţi iau naştere în urma ruperii ciclului ononic în dreptul dublei legături



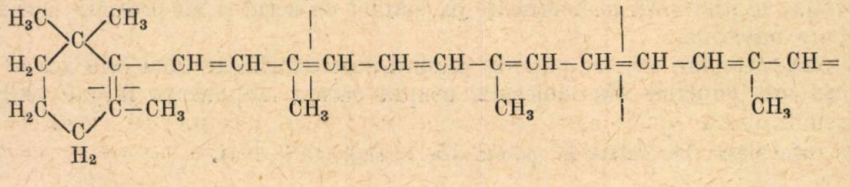
β-iononă rest β-iononic acid geronic

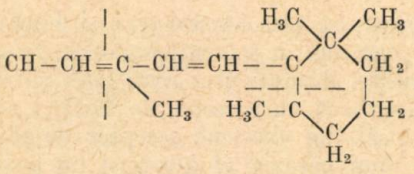
În cazul α-carotinei se obţine alături de acid geronic, după cum este de aşteptat, şi acid izogeronic.

Formarea carotinonelor, a β-iononei şi a acidului geronic este o dovadă că molecula carotinei prezintă două puncte slabe faţă de oxigenul oxidanţilor şi anume dubla legătură din ciclul ononic şi cea dintre atomii de carbon 3 şi 4 ai catenei centrale.

Un alt punct slab în molecula carotinei este dubla legătură din mijlocul catenei. Aceasta o dovedeşte, între altele, transformarea carotinei în vitamina A prin hidroliză enzimatică.

În felul acesta, faza iniţială a degradării oxidative a carotinei (β) apare ca o scindare a moleculei în următoarele locuri





O indicaţie în sprijinul părerii că punctele din molecula carotinei, asupra cărora acţionează oxigenul molecular în procesul de autoxidare, ar fi aceleaşi ca acele indicate mai sus, asupra cărora acţionează oxigenul substanţelor oxidante, o constituie faptul că autoxidarea carotinei este însoţită de apariţia mirosului de viorele, caracteristic iononei. În contra acestei ipoteze pledează constatarea că o oxidare blîndă duce, după cum am arătat, la apariţia unor produşi intens colorați (carotinonele), pe cînd autoxidarea este însoţită chiar de la început de o decolorare treptată a carotinei.

Noi am fost de părere că mecanismul de autoxidare al carotinei ar putea fi analog celui constatat în procesul de autoxidare al olefinelor. În acest caz, autoxidarea carotinei ar urma să fie iniţiată de fixarea oxigenului molecular sub formă peroxidică.

Am arătat în lucrarea [1], cum în procesul de autoxidare al ciclohexenei, oxigenul molecular se fixează sub formă peroxidică pe atomul de carbon învecinat dublei legături. În cazul cînd autoxidarea ciclohexenei are loc în prezenţă de carotină, aceasta din urmă se manifestă prin proprietatea ei caracteristică de acceptor de oxigen peroxidic, demonstrată de noi experimental într-o serie de alte lucrări [5]. Acceptînd sub formă etilenoxidică un număr de 8 atomi de oxigen peroxidici, carotina se transformă în produşi de oxidare incolori, de constituţie încă neprecizată.

Dacă ţinem seama de faptul că α şi β-carotina dispun în sistemele lor iononice de un ciclu nesaturat identic cu cel al ciclohexenei, atunci pare posibil ca în contact cu aerul, carotina să fixeze oxigenul molecular sub formă peroxidică pe inelele iononice. În prezenţa altor molecule de carotină, peroxidul R-O-O-H nu poate fi însă stabil. El este nevoit să cedeze dublelor legături ale carotinei un atom de oxigen, reducîndu-se prin aceasta în R-O-H. Deoarece în molecula alcoolului R-OH dublele legături conjugate rămîn nemodificate, sistemul trebuie să funcţioneze şi el, în mod analog celui al carotinei, ca acceptor de oxigen peroxidic. În acest caz autoxidarea trebuie să fie însoţită de o decolorare a carotinei, ceea ce corespunde cu observaţiile experimentale, atît în cazul carotinei cristalizate, cît şi al soluţiilor de carotină.

Un asemenea mecanism de autoxidare al carotinei nu poate fi însă considerat ca fiind cel real, fără dovada experimentală a fixării oxigenului sub formă peroxidică pe inelele iononice şi a reducerii peroxidului în grupare oxidrilică, în urma solicitării unui atom de oxigen peroxidic de către dublele legături ale carotinei.

Verificarea mecanismului de autoxidare presupus necesită astfel următoarea succesiune de experienţe:

a) punerea în evidenţă a fixării oxigenului molecular de către carotină sub formă peroxidică;

b) stabilirea poziţiei ocupate de gruparea peroxidică în molecula carotinei;

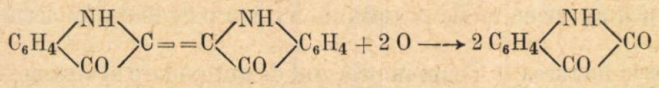
c) punerea în evidenţă a reducerii grupării peroxidice în grupare oxidrilică;

d) confirmarea funcţionării sistemului de duble legături ale carotinei, ca acceptor al oxigenului peroxidic şi deci ca reducător faţă de gruparea peroxidică.

Experienţele întreprinse în baza acestui plan şi descrise în continuare, au fost executate cu soluţii de carotină în solvenţi organici. Ne-am folosit de carotină α şi β cu grad înalt de puritate, obţinute prin cristalizări şi cromatografieri succesive, utilizînd ca material absorbant un amestec de MgO şi nisip fin.

Carotina fiind ea însăşi un excelent acceptor de atomi de oxigen peroxidici, punerea în evidenţă a unui peroxid al carotinei nu poate reuşi decît recurgînd la reactivi deosebit de sensibili faţă de oxigenul peroxidic. Se stabileşte de fapt o concurenţă cu privire la acceptarea atomului de oxigen peroxidic între dublele legături ale carotinei şi reactivul folosit. Astfel, nu am putut constata o punere în libertate a iodului din iodura de potasiu introdusă, într-o soluţie aceton-apoasă de carotină, ce a fost expusă contactului cu aerul. În acest caz există şi posibilitatea ca iodul să fie fixat de către dublele legături ale carotinei. Nu am obţinut rezultate concludente nici cu săruri feroase, care dau după oxidare reacţiile caracteristice cu ferocieanură sau rodanură.

Deosebit de sensibil faţă de oxigenul peroxidic este indigoul. Prin acceptarea a doi atomi de oxigen peroxidic, indigoul se decolorează trecînd în izatină



La fel se comportă faţă de oxigenul peroxidic şi derivaţii sulfonaţi ai indigoului, ca indigocarminul.

Dacă se adaugă unei soluţii de carotină puţin indigocarmin şi se expune contactului cu aerul, se constată o deschidere înceată dar continuă a culorii albastre. În cele din urmă indigoul se decolorează complet. Aceasta este o dovadă sigură a fixării de către carotină a oxigenului sub formă peroxidică, întrucît indigoul şi indigocarminul sînt complet indiferenţi faţă de oxigenul molecular.

Fixarea oxigenului din aer sub formă peroxidică de către carotină fiind astfel confirmată, am încercat să obţinem în continuare dovezi experimentale asupra poziţiei ocupate de gruparea peroxidică în molecula carotinei.

În cazul cînd presupunerea noastră că oxigenul peroxidic se găseşte fixat pe inelele iononice corespunde realităţii, atunci urmează să apară derivaţi oxidrilaţi în urma captării unui atom de oxigen peroxidic de către dublele legături ale carotinei. Se ştie că derivaţii oxidrilaţi ai carotinei, ce se izolează din diferite organe vegetale, poartă numele general de xantofile. Se cunosc două xantofile derivînd de la β-carotină şi anume 3-monohidroxi-β-carotină, numită criptoxantină şi 3,3′-dihidroxi-β-carotină, numită zeaxantină. De la α-carotină se cunoaşte o singură xantofilă, 3,3′-di-hidroxi-α-carotină, xantofila propriu-zisă, numită şi luteină.

Metoda cea mai potrivită pentru identificarea xantofilelor în produsele de autoxidare ale carotinei este separarea lor pe cale cromatografică. Un experimentator versat în analiza cromatografică a carotinoidelor poate recunoaşte diferitele xantofile după culoarea şi poziţia lor în coloană. Pentru confirmare trebuie să avem la dispoziţie xantofilele respective în stare pură. Acestea trebuie izolate din organe vegetale potrivite, întrucît xantofilele nu au putut fi obţinute pînă în prezent *in vitro*. Se elueză zona xantofilei ce urmează să fie confirmată, se amestecă soluţia xantofilei cunoscute şi se cromatografiază. Obţinerea unei singure zone, cu ce nu se separă la developare, constituie o confirmare a xantofilei identificate.

Pentru a putea identifica xantofilele ce s-ar forma în decursul procesului de autoxidare al carotinei, am dizolvat 1 mg β-carotină pură în 50 cm^3 acetonă,

am adăugat 1 cm³ SO_4H_2 n/100 şi am păstrat soluţia timp de 6 zile, la temperatura camerei, în contact cu aerul. Din soluţia încă galbenă, pigmenţii au fost deplasaţi în eter de petrol prin adăugare de apă, iar soluţia de eter de petrol a fost spălată de repetate ori cu apă, pînă la îndepărtarea completă a acetonei. Soluţia spălată a fost apoi cromatografiată prin o coloană conţinînd ca material adsorbant un amestec de MgO-nisip fin. Acest amestec permite, după cum am arătat într-o altă lucrare [6], o separare foarte netă a carotinoidelor. Coloana a fost developată cu amestecuri de eter de petrol şi benzen, în care proporţia de benzen a fost treptat mărită, 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2.

Coloana developată prezenta următorul aspect: o zonă inferioară de culoare portocalie, caracteristică β-carotinei, deasupra ei o zonă tot portocalie, caracteristică criptoxantinei; apoi o zonă roşu-violetă, neidentificată şi în sfîrşit o zonă din nou portocalie, caracteristică zeaxantinei. După eluarea separată a zonelor caracteristice criptoxantinei şi zeaxantinei, acestea au fost amestecate cu o soluţie de criptoxantină, respectiv zeaxantină, ce fuseseră izolate în prealabil din porumb portocaliu. Cele două amestecuri au fost cromatografiate şi developate. Cromatogramele au confirmat cele două xantofile.

Experienţele au fost reluate în mod analog cu α-carotină. Cromatograma developată a prezentat acelaşi număr de zone şi anume: jos o zonă galben-aurie, caracteristică α-carotinei, deasupra o zonă galben-canar, bănuită a fi 3-mono-hidroxi-α-carotină, dar neconfirmată, întrucît o astfel de xantofilă nu este cunoscută. Urmează o zonă roşu-violetă neidentificată şi o zonă îngustă galben-aurie, caracteristică xantofilei (luteinei).

Rezultatele obţinute demonstrează deci că oxigenul molecular se fixează sub formă peroxidică pe inelele iononice ale carotinei în poziţia 3 şi 3′, dar xantofilele rezultă din cedarea unui atom de oxigen peroxidic.

Prin aceasta s-a demonstrat pentru prima dată transformarea *in vitro* a carotinei în xantofile.

Pentru a putea dovedi experimental că xantofilele apărute în procesul de autoxidare iau de fapt naştere în urma captării de către dublele legături ale carotinei a oxigenului peroxidic fixat pe inelele iononice, am urmărit cantitativ autoxidarea β-carotinei în prezenţa unui exces de indigocarmin. Această substanţă fiind, după cum am arătat, un foarte bun acceptor de oxigen peroxidic, trebuie să ne aşteptăm ca în prezenţa unui exces de indigocarmin, oxigenul peroxidic fixat de inelele iononice să fie acceptat în primul rînd de către acesta. Rolul de acceptor de oxigen peroxidic este deplasat în acest caz de la carotină spre indigocarmin. În asemenea împrejurări urmează ca în două probe paralele de β-carotină, una cu şi alta fără adaos de indigocarmin, să se găsească după autoxidarea lor parţială, o cantitate mai mare de carotină în proba cu indigocarmin, faţă de cea fără indigocarmin.

Am preparat două probe de β-carotină în soluţie acetonică, una dizolvînd 2 mg β-carotină în 100 cm³ acetonă + 2 cm³ SO_4H_2 n/100 şi alta identică, la care am adăugat încă 6 mg indigocarmin. Această cantitate de indigocarmin corespunde unui raport al dublelor legături carotină: indigocarmin de 1 : 7.

Am dozat în cele două probe, din timp în timp, carotina rămasă încă neautoxidată, cît şi xantofilele formate. Dozările au fost executate după 3, 6, 8 şi 13 zile, pe cîte 10 cm³ soluţie, utilizînd metoda cromatografică. Carotina a fost eluată cu un amestec eter de petrol-alcool 96% în proporţie de 10 : 1 şi colorimetrată faţă de o soluţie standard de azobenzen [6]. Xantofilele au fost eluate îm-

preună cu acelaşi amestec eluant şi colorimetrate de asemenea faţă de azobenzen, luînd însă în acest caz pentru coeficientul k valoarea de 0,00252.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabloul nr. 1 şi în graficele din figurile 1 şi 2.

Tabloul nr. 1

Zile	Fără indigocarmin			Cu indigocarmin		
	Carotină		Xantofile formate în mg	Carotină		Xantofile formate în mg
	rămasă în mg	autoxidată în %		rămasă în mg	autoxidată în %	
0	0,200	—	—	0,200	—	—
3	0,090	55	0,034	0,174	13	0,019
6	0,047	76	0,076	0,147	27	0,031
8	0,026	87	0,082	0,130	35	0,042
13	soluţia total decolorată			0,106	47	0,059

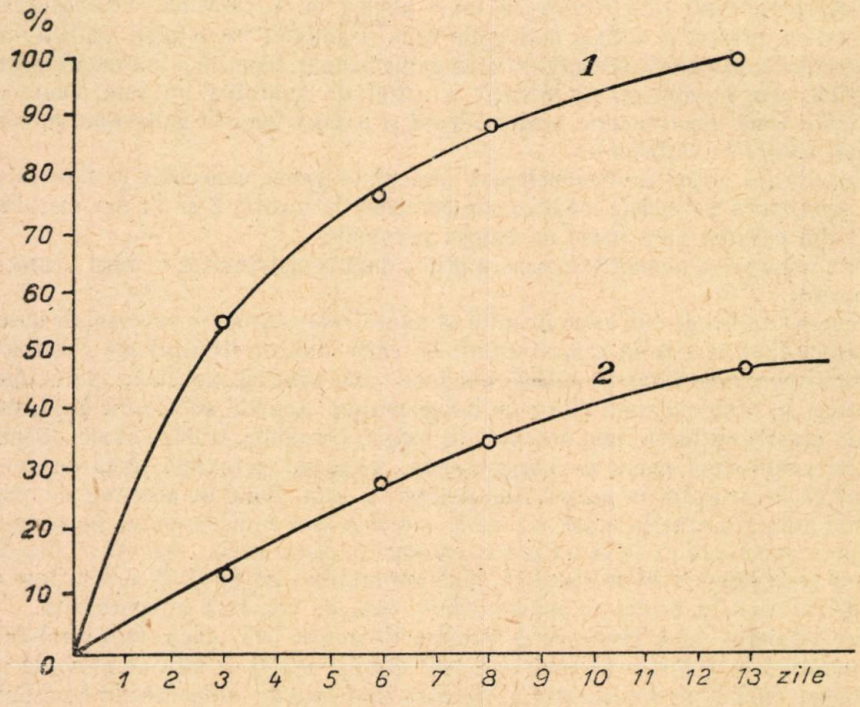


Fig. 1. — Carotina autoxidată în %.
1, fără adaos de indigocarmin; *2*, cu adaos de indigocarmin.

Din analizarea tabloului nr. 1 şi a graficului din figura 1 rezultă următoarele,

Cantitatea de carotină autoxidată depăşeşte în proba fără indigocarmin cu mult pe cea din proba cu indigocarmin. În timp ce în prima, întreaga cantitate

de β-carotină luată în experienţă a fost autoxidată în decurs de 13 zile, în cea de a doua nu s-a autoxidat decît aproximativ 50%. Această diferenţă se datoreşte în primul rînd acceptării oxigenului peroxidic de către indigocarmin şi, într-o măsură mai mică, încetinirii procesului de autoxidare în prezenţa indigocarminului, din cauza culorii intens verzi a soluţiei (filtru de lumină). Diferenţa înregistrată este o dovadă că în absenţa indigocarminului, acceptorul oxigenului peroxidic ce se

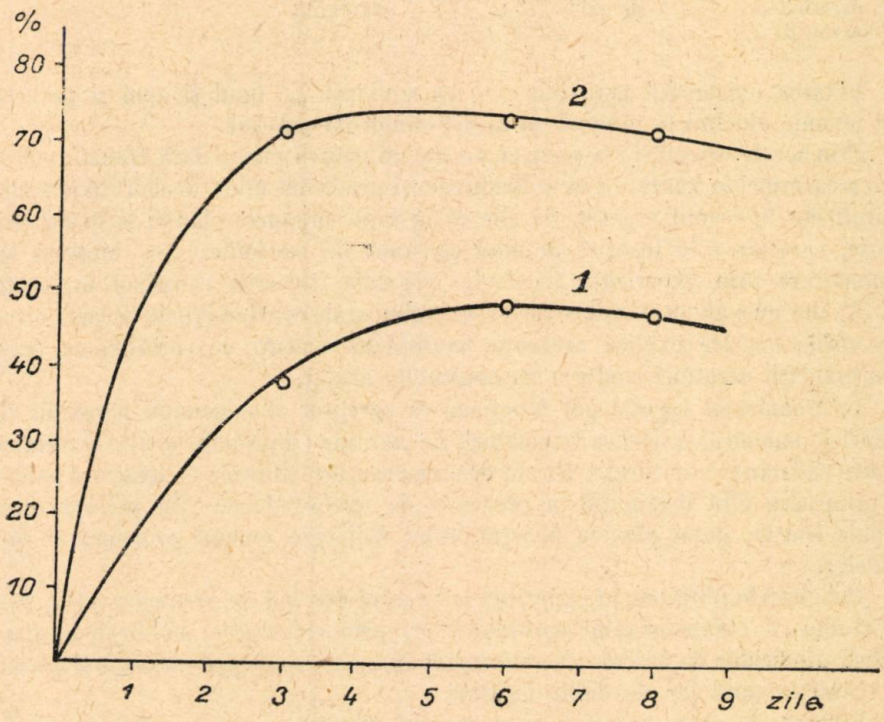


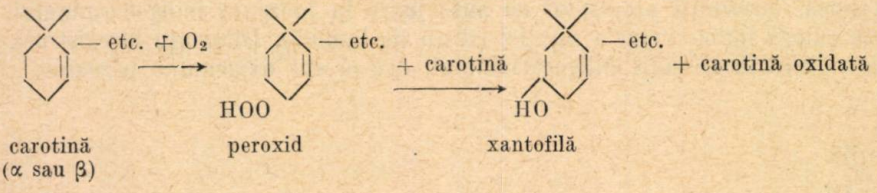
Fig. 2. — Xantofile formate în % raportate la carotina autoxidată.
1, fără adaos de indigocarmin; *2*, cu adaos de indigocarmin.

fixează în urma autoxidării pe inelele iononice, este sistemul de duble legături al carotinei.

Procentele de xantofile formate, raportate la carotina autoxidată, arătate în graficul din figura 2, confirmă de asemenea funcţionarea carotinei ca acceptor de oxigen peroxidic. Prin carotină autoxidată înţelegem carotina dispărută atît în urma transformării în xantofile, cît şi în urma acceptării oxigenului peroxidic.

Faptul că soluţiile de carotină se decolorează complet în urma unui contact suficient de îndelungat cu aerul, este un indiciu că şi sistemele de duble legături ale xantofilelor funcţionează, ca şi cele ale carotinei, ca acceptor de oxigen peroxidic.

Toate experienţele descrise în prezenta lucrare ne duc astfel la concluzia că autoxidarea carotinei se face conform următoarei scheme



carotină (α sau β) peroxid xantofilă

Fixarea oxigenului peroxidic are loc mai întîi pe unul şi apoi şi pe celălalt inel ononic, ducînd la 3-mono- şi la 3,3′-dihidroxi-carotină.

Prin aceste cercetări s-a realizat nu numai pentru prima dată transformarea *in vitro* a carotinei în xantofile, ci se lămureşte şi problema mult dezbătută a apariţiei xantofilelor în regnul vegetal. Se ştie că în toate organele plantei şi în deosebi în frunze, carotina este însoţită în mod constant de xantofile. S-a încercat să se demonstreze prin experienţe fiziologic vegetale trecerea carotinei în xantofile [7], [8], dar nu s-au putut aduce dovezi experimentale concludente în această direcţie. Cercetările noastre explică prezenţa xantofilelor alături de carotină ca rezultat al autoxidării carotinei conform mecanismului arătat.

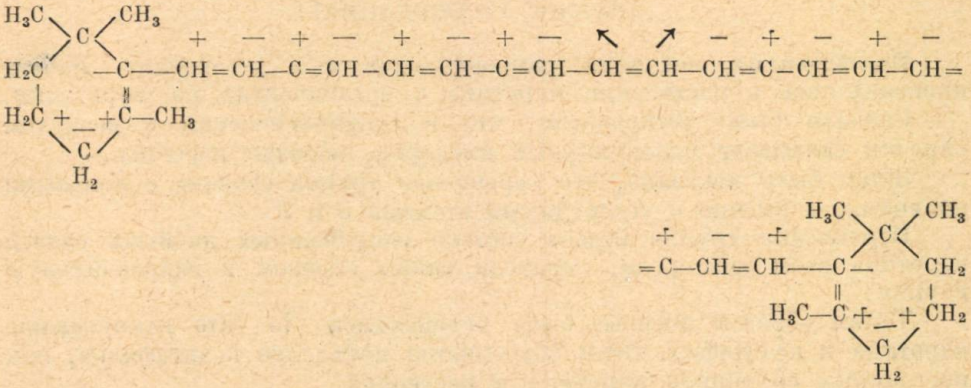
În organismul vegetal pot funcţiona ca acceptor al oxigenului peroxidic fixat pe inelele iononice, şi deci ca reducători, fie carotina (şi probabil şi alte carotinoide), fie alte substanţe nesaturate. Există de asemenea posibilitatea ca oxigenul peroxidic să primească altă destinaţie în procesele de oxido-reducere. În această direcţie trebuie căutat, după părerea noastră, rolul fiziologic vegetal principal al carotinoidelor.

Rezultatele obţinute în experienţele noastre deschid de asemenea calea pentru un studiu al catabolismului carotinoidelor, prin cercetarea mai în de aproape a naturii produşilor de oxidare ce se formează în urma acceptării oxigenului peroxidic de către sistemul lor de duble legături.

Fixarea de către carotină a oxigenului molecular sub formă peroxidică pe inelele iononice ridică o problemă din domeniul chimiei organice teoretice. Problema priveşte poziţia grupării peroxidice pe inelele iononice. Spre deosebire de ciclohexenă, care fixează gruparea peroxidică pe atomul de carbon învecinat dublei legături, ceea ce ar corespunde la atomul de carbon 4 al ciclului ononic gruparea peroxidică este fixată în cazul carotinei pe atomul de carbon 3, respectiv 3′ al ciclurilor iononice.

Credem că explicaţia trebuie căutată în influenţa exercitată de sistemul de duble legături conjugate prin care sînt legate cele două inele iononice. Molecula carotinei avînd o construcţie simetrică, electronii π ai dublei legături din centrul moleculei sînt decuplaţi. Ei se orientează către atomul de carbon învecinat, adică unul către atomul de carbon din dreapta şi celălalt către cel din stînga, mărind densitatea electronică a acestora. Dublele legături din vecinătatea celei centrale devin astfel polare. Este ştiut că într-un sistem de duble legături conjugate, densităţile

electronice se deplasează de-a lungul sistemului. Se obţine astfel în cazul β-carotinei următoarea imagine



Situaţia este identică în cazul α-carotinei. Se observă că atomii de carbon secundari 3 şi 3′ din ciclurile iononice primesc caracter electropozitiv. Ei resping unul din cei doi atomi de hidrogen electron-neafini şi acceptă molecula de hidrogen electron-afină.

Constatarea că autoxidarea carotinei este iniţiată de fixarea oxigenului sub formă peroxidică pe inelele iononice în poziţia 3 şi 3′, lămureşte de asemenea problema carotinoidelor autoxidabile, şi neautoxidabile de care am vorbit în consideraţiile introductive. Pentru autoxidarea carotinoidelor nu este răspunzător, după cum s-a admis în general, caracterul lor puternic nesaturat, ci existenţa unui atom de carbon secundar devenit electropozitiv prin deplasarea densităţii electronice în sistemul dublelor legături conjugate. Carotinoidele neautoxidabile, ca bixina şi crocetina, au, ca şi carotina, molecule simetrice, dar prezintă la capetele sistemului de duble legături conjugate grupări carboxilice şi nu dispun de atomi de carbon cu caracteristicile arătate. Azafrina are o structură nesimetrică, cu o grupare carboxilică la unul din capetele sistemului de duble legături conjugate şi un hexaciclu saturat, bioxidrilat, la celălalt capăt, astfel că nu dispune nici ea de vreun atom de carbon capabil de a accepta molecula de oxigen. În cazul rodoxantinei, poziţiile 3 şi 3′ din ciclurile iononice nu sînt disponibile, fiind ocupate de cîte o grupare carbonilică.

În lămurirea constituţiei chimice a diferitelor carotinoide, a căror structură nu a putut fi încă precizată, stabilirea rezistenţei faţă de oxigenul molecular poate da, în lumina celor arătate, indicaţii preţioase.

În concluzie

1) În procesul de autoxidare al carotinei α şi β în soluţie, oxigenul molecular se fixează sub formă peroxidică pe inelele iononice, în poziţia 3 şi 3′.

2) Gruparea peroxidică cedează sistemului de duble legături ale carotinei sau vreunui alt acceptor de oxigen peroxidic, cîte un atom de oxigen, reducîndu-se în gruparea oxidrilică.

3) Datorită acestui mecanism, carotina α şi β se transformă în procesul de autoxidare în xantofile.

Institutul agronomic
Catedra de biochimie şi agrochimie, Cluj

О САМООКИСЛЕНИИ КАРОТИНОИДОВ

Сообщение I. МЕХАНИЗМ САМООКИСЛЕНИЯ α- И β- КАРОТИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Исследовался механизм самоокисления α- и β-каротина. Работа производилась с растворами каротина в органических растворителях.

Сначала было установлено, что в соприкосновении с воздухом каротин связывает молекулярный кислород, образуя перекись.

Затем было доказано, что перекисная группа связана с ионовыми кольцами, а именно с углеродными атомами 3 и 3'.

Перекисная группа отдает системе сопряженных двойных связей каротина атом кислорода, переходя таким образом в гидроксильную группу.

Таким образом впервые было осуществлено in vitro превращение каротина в ксантофил. Этим объясняется появление ксантофилов, как постоянных спутников каротина в растениях.

В работе указывается, что присоединение кислорода в перекисной форме к углеродным атомам 3 и 3' из ионовых колец происходит вследствие смещения электронов вдоль сопряженной системы двойных связей, чем и обусловливается электропозитивный характер, приобретаемый указанными атомами углерода.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Окислившийся каротин в %. 1 — без добавки индигокармина; 2 — с добавкой индигокармина.

Рис. 2. — Образовавшиеся ксантофилы в %, отнесенных к окислившемуся каротину. 1 — без добавки индигокармина; 2 — с добавкой индигокармина.

L'AUTO-OXYDATION DES CAROTINOÏDES

NOTE I. LE MÉCANISME DE L'AUTO-OXYDATION DES CAROTINES α ET β

(RÉSUMÉ)

On a étudié le mécanisme de l'auto-oxydation de la carotine α et β sur des solutions de carotine dans des solvants organiques.

On a constaté, en premier lieu, que la carotine au contact de l'air, lie l'oxygène moléculaire sous forme de composés peroxydiques.

En second lieu, on a démontré que le groupe peroxydique est fixé aux cycles iononiques, aux atomes de carbone 3 et 3'.

Le groupe peroxydique cède un atome d'oxygène en faveur du système de doubles liaisons conjuguées de la carotine, tout en se réduisant à l'état de groupe hydroxylique.

On a réalisé de cette manière, pour la première fois, la transformation *in vitro* de la carotine en xanthophylles. Ceci explique également l'apparition dans le règne végétal, des xanthophylles qui accompagnent constamment la carotine.

On demontre que la fixation de l'oxygène sous forme peroxydique aux atomes de carbone 3 et 3′ des cycles iononiques est due au déplacement de la densité électronique le long du système de doubles liaisons conjuguées, les atomes de carbone mentionnés acquérant de ce fait un caractère électropositif.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — La carotine auto-oxydée, en %. 1 = sans ajoutage d'indigo-carmin; 2 = avec ajoutage d'indigo-carmin.

Fig. 2. — Les xanthophylles fumées, en %, rapportées à la carotine auto-oxydée; 1 = = sans ajoutage d'indigo-carmin; 2 = avec ajoutage d'indigo-carmin.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Bodea şi M. Florescu, Nota IV din această revistă.
2. H. Euler, P. Karrer a. O. Walker, Helvet. Chim. Acta, 1932, vol. 15, p. 1507.
3. R. Kuhn u. H. Brochmann, B., 1933, vol. 66, p. 1319.
4. P. Karrer a. A. Helfenstein, Helvet. Chim. Acta, 1929, vol. 12, p. 1142.
5. C. Bodea, E. Nicoară şi J. Gross, Studii şi cercetări ştiinţifice, Acad. R.P.R., filiala Cluj, 1954, t. V, nr. 3—4, p. 67.
6. — Studii şi Cercetări ştiinţifice, Acad. R.P.R., Filiala Cluj, 1953, t. IV, nr. 3—4, p. 51.
7. D. I. Sapojnikov i Iu. B. Lopatkin, Docladî, vol. LXXII, nr. 2, p. 413.
8. I. V. Viliams, Izvestia TSHA, 1953, vol. 3, p. 195.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1–2, 1955

ASUPRA ACŢIUNII CAROTINOIDELOR ÎN PROCESE DE AUTOXIDARE ŞI POLIMERIZARE

NOTA III. AUTOXIDAREA UNOR RADICALI CU CARBON TRIVALENT ÎN PREZENŢĂ DE α ŞI β-CAROTINĂ *)

DE

C. BODEA şi M. FLORESCU

Am arătat într-o lucrare anterioară [1] cum carotina α sau β, adăugată în cantităţi mici aldehidelor aromatice şi alifatice în soluţie, funcţionează în procesele de autoxidare ale acestor substanţe ca acceptor de oxigen peroxidic. Radicalii acil-peroxidici, $R-C(=O)-O-O-$, cedează carotinei, care se conformează clasicei reacţii a lui N.A. Prileşajev [2] cu acidul perbenzoic, cîte un atom de oxigen peroxidic, $R-C(=O)-O-O-$ + carotină ⟶ $R-C(=O)-O-$ + oxid de carotină. Acceptînd astfel, sub formă etilenoxidică, opt atomi de oxigen peroxidici, carotina se transformă într-un oxid de carotină incolor.

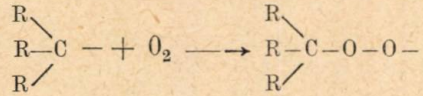
Este ştiut că reactivitatea şi intensitatea culorii unui sistem polienic creşte cu sporirea numărului de duble legături etilenice conugate. Carotina fiind un polien superior, tendinţa ei de acceptare a atomului de oxigen peroxidic din partea unor radicali peroxidici, este şi ea sporită faţă de sistemele inferioare de duble legături etilenice. Reacţia de cedare de atomi de oxigen peroxidici poate fi recunoscută uşor, ea fiind însoţită de decolorarea soluţiei de carotină.

Aceste consideraţii ne-au determinat să încercăm utilizarea carotinei în practica chimiei organice pentru identificarea radicalilor peroxidici ce apar în procesele de autoxidare.

În lucrarea de faţă am urmărit autoxidarea în prezenţă de carotină a unor radicali liberi cu carbon trivalent. Se ştie că una din reacţiile cele mai caracteristice ale

*) Comunicare prezentată în şedinţa din 15 septembrie 1954.

acestor radicali este autoxidarea în prezenţa oxigenului molecular. Se admite în acest caz formarea în faza iniţială a unor radicali peroxidici, conform



În cele ce urmează arătăm rezultatele obţinute în cercetarea autoxidării sistemului hexafeniletan-trifenilmetil şi a sistemului benzoin-benzil-KOH, în prezenţa unor cantităţi mici de α şi β-carotină.

1. Autoxidarea sistemului hexafeniletan-trifenilmetil în prezenţă de carotină

Studiind cinetica reacţiei de autoxidare a radicalului trifenilmetil, care se formează în soluţie benzenică prin scindarea spontană a hexafeniletanului

$$(C_6H_5)_3\,C{-}C\,(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3\,C{-} \qquad (1)$$

K. Ziegler [3] a constatat că absorbţia de oxigen a sistemului are loc cu o viteză mult mai mare decît viteza de scindare spontană a hexafeniletanului în trifenilmetil. Absorbţia de oxigen nu poate fi deci explicată numai prin captarea acestuia de către radicalii trifenilmetil şi formare de trifenilmetilperoxid. Cum hexafeniletanul nu reacţionează însă cu oxigenul molecular, trebuie admisă o acţiune a oxigenului peroxidic asupra acestor substanţe. Cercetările lui Ziegler duc astfel la următorul mecanism al reacţiei de autoxidare:

$$(C_6H_5)_3\,C{-} + O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3\,C{-}O{-}O{-} \qquad (2)$$

$$\underset{\text{I}}{(C_6H_5)_3C{-}O{-}O{-}} + (C_6H_5)_3\,C{-}C{-}(C_6H_5)_3 \rightarrow \underset{\text{II}}{(C_6H_5)_3\,C{-}C\,(C_6H_5)_3{\cdot}O_2} + (C_6H_5)_3\,C{-} \qquad (3)$$

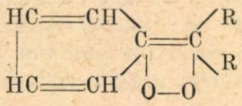
Reacţia de autoxidare a sistemului hexafeniletan-trifenilmetil este deci o reacţie înlănţuită, ai cărei promotori sînt radicalii peroxidici $(C_6H_5)_3\,C{-}O{-}O{-}$. Întreruperea lanţului are loc în urma ciocnirii radicalilor peroxidici cu radicalii trifenilmetil şi formare de trifenilmetilperoxid stabil greu solubil, ce precipită din soluţie:

$$(C_6H_5)_3\,C{-}O{-}O{-} + {-}C\,(C_6H_5)_3 \rightarrow \underset{\text{III}}{(C_6H_5)_3\,C{-}O{-}O{-}C{-}\,(C_6H_5)_3} \qquad (4)$$

Natura produsului de oxidare a hexafeniletanului (II) ce se formează sub acţiunea oxigenului peroxidic, nu a putut fi lămurită.

Spre deosebire de reacţiile de autoxidare ale aldehidelor, de care ne-am ocupat în lucrările noastre citate, care sînt reacţii înlănţuite cu lanţuri lungi, autoxidarea sistemului hexafeniletan-trifenilmetil este o reacţie cu lanţuri scurte. Pe de altă parte, în cazul autoxidării aldehidelor, numărul radicalilor iniţiatori de lanţuri este mic, pe cînd în cazul autoxidării soluţiei de hexafeniletan, numărul radicalilor de trifenilmetil prezenţi iniţial este mare. De fapt, la temperatura camerei, 8—10 % din moleculele de hexafeniletan sînt scindate în radicali trifenilmetil. Autoxidarea soluţiei de hexafeniletan reprezintă deci o reacţie de autoxidare de tip diferit de cea a autoxidării aldehidelor. Aceasta constituie încă unul din motivele care ne-au determinat să cercetăm mersul acestei reacţii în prezenţa carotinei.

Dacă se adaugă soluției de hexafeniletan substanțe autoxidabile, cum sînt fulvenele, acestea acceptă ambii atomi de oxigen peroxidic ai radicalilor peroxidici (I), cu formarea unor peroxizi de fulvene de tipul



În acest caz, absorbția de oxigen este accelerată și soluția consumă mai mult oxigen decît fiecare din cele două substanțe autoxidabile luate în parte (soluția de hexafeniletan și soluția de fulvene). Aceasta din cauză că radicalii trifenilmetil funcționează în acest caz ca transmițători de oxigen în reacții înlănțuite, de data aceasta cu lanțuri lungi.

Dacă carotina se comportă față de radicalii trifenilmetilperoxidici (I) ca acceptori de oxigen peroxidic în sensul celor stabilite în cercetările noastre asupra autoxidării aldehidelor (acceptarea unui singur atom de oxigen peroxidic), atunci trebuie să ne așteptăm ca reacția de autoxidare a soluției de hexafeniletan în prezența unor cantități mici de α sau β carotină să prezinte următoarele caracteristici:

a) În urma acceptării atomilor de oxigen peroxidic, cedați de către radicalii peroxidici (I), carotina se decolorează, ceea ce trebuie să aibă ca urmare decolorarea sistemului hexafeniletan-carotină, în prezența oxigenului. Decolorarea nu ar putea fi însă completă, atît timp cît mai este prezent hexafeniletanul, din cauza generării încete, dar constante, a radicalilor trifenilmetil, colorați în galben, rezultați din scindarea hexafeniletanului (I). În orice caz, însă culoarea sistemului hexafeniletan-carotină ar urma să fie mai deschisă decît cea a soluției conținînd numai hexafeniletan, luată în aceleași condiții experimentale. De fapt, în cazul soluției din urmă, numărul radicalilor trifenilmetil liberi trebuie să fie mai mare decît atunci cînd este prezentă carotina, aceasta din cauză că ei apar în absența carotinei nu numai în urma scindării hexafeniletanului, ci și în urma cedării ambilor atomi de oxigen peroxidic hexafeniletanului nescindat, după cum rezultă din reacțiile (2) și (3). În prezența carotinei, reacția (3) nu se mai poate desfășura.

b) Reacția de autoxidare a soluției de hexafeniletan fiind caracterizată prin lanțuri scurte și un număr mare de radicali liberi prezenți inițial, ce se generează treptat în baza reacției (1), absorbția de oxigen nu ar putea fi blocată de către carotină, ca în cazul autoxidării aldehidelor, ci numai încetinită. Efectul cauzat de carotină ar trebui să fie totodată contrar celui produs de substanțe de tipul fulvenelor, care determină, după cum am arătat, o accelerare a absorbției de oxigen.

Toate experiențele noastre au fost executate la temperatura camerei, cu soluții de concentrație mică în hexafeniletan și carotină și anume cu soluție benzenică de hexafeniletan 1%, la care am adăugat cantități mici de α sau β- carotină cuprinse între 0,0001 și 0,01%.

Am obținut sistemul hexafeniletan-trifenilmetil după metoda clasică din trifenilclormetan și pulbere de zinc în soluție benzenică. Trifenilclormetanul l-am preparat din trifenilmetan și clor. În toate experiențele am adus zincul în contact cu soluția benzenică de trifenilclormetan în vasul sau aparatura în care am executat experiența, aceasta pentru a putea urmări fenomenul de autoxidare chiar din momentul declanșării lui.

Înainte de a trece la verificarea experimentală a comportării carotinei în procesul de autoxidare a sistemului de hexafeniletan-trifenilmetil, a fost mai întîi necesar să ne convingem că radicalii liberi trifenilmetil nu reacţionează, în condiţiile noastre experimentale, cu carotina. Radicalii trifenilmetil sînt adiţionaţi de către substanţe polienice ca izoprenul şi dimetilbutadiena şi dau cu numeroase alte substanţe combinaţii moleculare. În cazul cînd s-ar forma o combinaţie între radicalii trifenilmetil şi carotină în soluţie, aceasta trebuie să se manifeste printr-o schimbare a culorii sistemului.

În acest scop am urmărit într-un comparator Hellige culoarea unei soluţii benzenice de hexafeniletan-trifenilmetil conţinînd α sau β-carotină în limitele concentraţiilor arătate, cu culoarea a două soluţii benzenice suprapuse, una de hexafeniletan-trifenilmetil şi alta de carotină, concentraţiile fiind aceleaşi ca la prima soluţie. Cele trei soluţii se găseau în atmosferă de CO_2. Nu am înregistrat vreo diferenţă de culoare timp de 4—5 ore, ceea ce arată că în aceste condiţii nu are loc o reacţie între radicalii trifenilmetil şi carotină.

Funcţionarea carotinei ca acceptor de oxigen peroxidic în procesul de autoxidare al radicalilor trifenilmetil, conform celor arătate la punctul *a)*, a fost cercetată prin urmărirea schimbării de culoare a sistemului hexafeniletan-trifenilmetil, cu şi fără adaos de carotină.

Pentru simplificare, însemnăm în cele ce urmează sistemul hexafeniletan-trifenilmetil cu T şi carotina cu C. Am urmărit comparativ, timp de 15—30 de minute, schimbarea de culoare a următoarelor soluţii: T,T + C, şi C în prezenţă de oxigen şi T + C în atmosferă de CO_2. Rezultatele obţinute sînt:

T în prezenţă de oxigen: decolorare de la galben-auriu la galben deschis, precipită după cîteva ore trifenilmetilperoxid. T + C în prezenţă de oxigen: decolorare de la galben-auriu la aproape incolor, precipită după cîteva ore trifenilmetilperoxid.

C în prezenţă de oxigen: culoarea galbenă nu se modifică. T + C în absenţă de oxigen (atmosferă CO_2): culoarea galben-aurie nu se modifică, nu apare precipitat.

Aceste rezultate dovedesc că decolorarea soluţiei T+C în prezenţă de oxigen se datoreşte oxigenului peroxidic al radicalilor trifenilmetilperoxidici şi nu oxigenului molecular. De fapt, soluţia conţinînd numai carotină nu s-a decolorat în prezenţa oxigenului molecular. Ca şi în procesul de autoxidare al aldehidelor, carotina funcţionează ca acceptor de oxigen peroxidic. Prevederile de la punctul *a)* sînt astfel confirmate experimental.

Acţiunea pe care o exercită carotina asupra absorbţiei de oxigen a sistemului hexafeniletan-trifenilmetil a fost cercetată precum urmează:

La două tuburi barometrice identice, cu nivel de mercur, avînd fiecare o capacitate de 5 cm^3, am adaptat la partea superioară un balonaş de 10 cm^3. Balonaşul a fost legat de tubul barometric cu un tub de cauciuc, prevăzut cu o clemă, ceea ce nu a permis pe de o parte introducerea zincului în balonaş după închiderea aparaturii, pe de altă parte plasarea balonaşului într-un agitator mecanic. Tuburile barometrice erau umplute cu aer.

Am introdus în cele două balonaşe cîte 5 cm^3 soluţie benzenică 1 % de trifenilclormetan şi apoi într-unul din balonaşe succesiv cantităţi diferite de α sau β carotină, cuprinse între 0,05—0,5 mg (în soluţie benzenică). După stabilirea legăturii cu tubul barometric şi plasarea în agitator, am lăsat să cadă în fiecare balonaş cîte 0,125 g pulbere de zinc, ce se găsea introdusă în tubul de cauciuc deasupra cle-

mei. Balonașele au fost agitate timp de o oră, înregistrîndu-se din 5 în 5 minute volumul de oxigen absorbit.

Experiențele repetate cu α și β-carotină în diferite concentrații au arătat toate o încetinire a absorbției de oxigen, cauzată de prezența carotinei. În graficele din

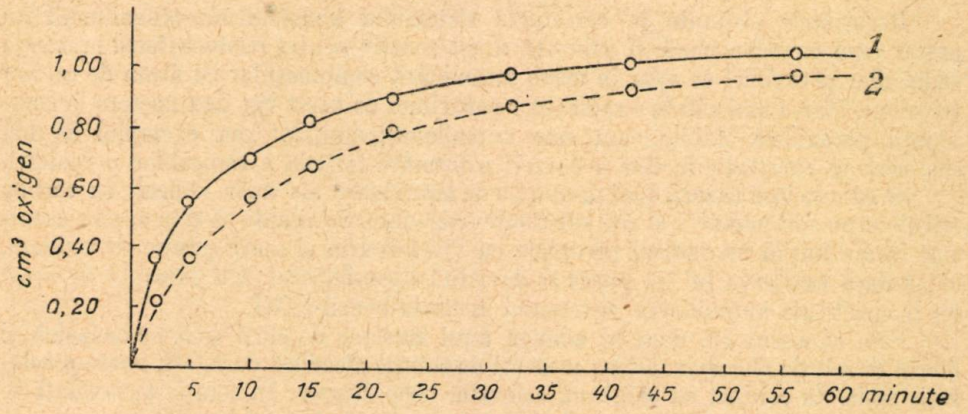


Fig. 1. — Absorbția de oxigen.
1, proba fără carotină; *2*, proba cu carotină 0,0001%.

figurile 1 și 2 sînt redate rezultatele obținute cu concentrațiile limită de 0,05 și 0,5 mg β carotină (0,0001—0,01 %).

În cazul probelor cu carotină, absorbția de oxigen este însoțită în primele 10—15

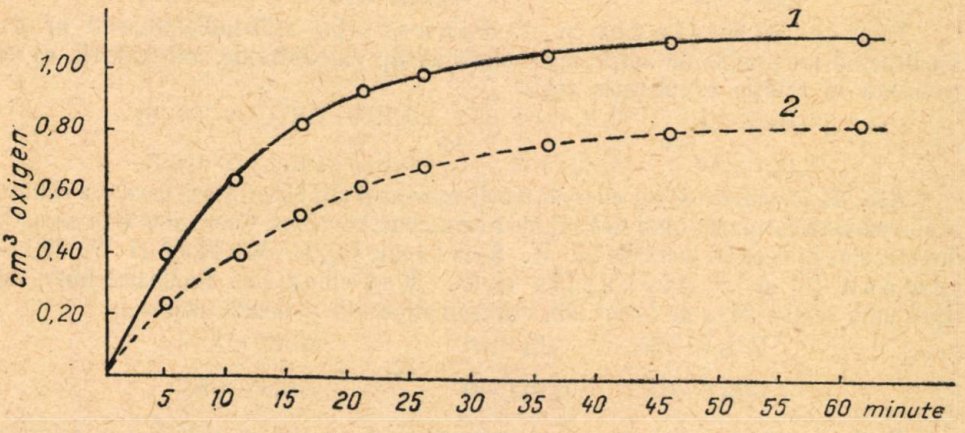


Fig. 2. — Absorbția de oxigen.
1, proba fără carotină; *2*, proba cu carotină 0,01%.

minute de o decolorare a soluției. Rezultatele acestea arată că prevederile de la punctul *b)* sînt și ele confirmate experimental.

Constatăm astfel că autoxidarea sistemului hexafeniletan-trifenilmetil în prezență de α și β-carotină confirmă pe de o parte, funcționarea carotinei ca acceptor

de oxigen peroxidic în sensul celor stabilite în procesele de autoxidare ale aldehidelor, iar pe de altă parte, mecanismul reacţiei conceput de către Ziegler.

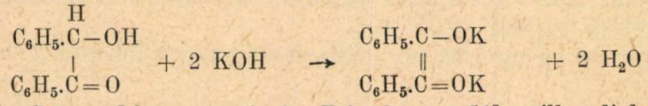
2. Autoxidarea sistemului benzoin-benzil-KOH în prezenţa de carotină

Rezultatele obţinute în cercetarea sistemului hexafeniletan-trifenilmetil au arătat cum carotina poate fi utilizată drept reactiv pentru recunoaşterea prezenţei radicalilor peroxidici ce apar în urma autoxidării combinaţiilor cu atom de carbon trivalent. Marea majoritate a radicalilor peroxidici de acest tip dau naştere la combinaţii peroxidice stabile, cum este trifenilmetilperoxidul din exemplul de mai sus, ceea ce constituie în sine o dovadă a formării iniţiale a radicalilor peroxidici.

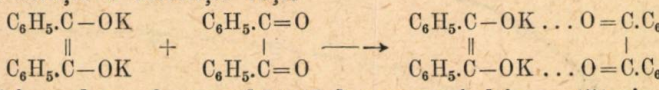
Se cunosc însă cazuri, cînd produsele de autoxidare ale unor radicali cu carbon trivalent nu sînt peroxizi, ci alte substanţe oxigenate. Se admite că şi în aceste cazuri s-ar forma iniţial un radical peroxidic cu viaţă scurtă şi mare putere de oxidare, chiar dacă existenţa lui nu poate fi dovedită experimental. Un exemplu de acest fel îl constituie autoxidarea sistemului benzoin-benzil-KOH.

Este cunoscut că, dacă se adaugă unui amestec de părţi egale de benzoină şi benzil în soluţie alcoolică, cîteva picături de soluţie alcoolică de KOH, apare o coloraţie roşie. În contact cu oxigenul, coloraţia roşie dispare. În soluţia autoxidată se găseşte benzoat de potasiu, benzil şi, în cantitate mică, acid benzilic.

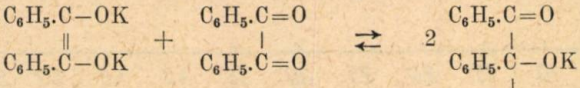
Stabilirea structurii substanţei roşii autoxidabile a format obiectul a numeroase cercetări. Benzoina suferă sub acţiunea hidroxidului de potasiu o transformare în stilbendiolpotasiu



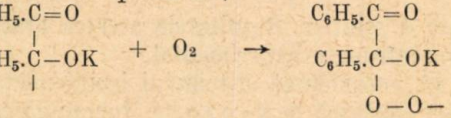
După H. Staudinger şi A. Binkert [4] stilbendiolpotasiul ar da cu benzilul un produs de adiţie moleculară de tip chinhidronic, autoxidabil, ce ar prezenta în soluţie o coloraţie roşie



Această formulare a fost combătută de numeroşi alţi cercetători, care au căutat să dovedească formarea unui radical liber cu carbon trivalent. Concludente în această direcţie sînt în deosebi lucrările lui W. Schlenk [5], E. Müller şi W. Wiesemann [6] şi L. Michaelis şi G. Fetcher [7]. Radicalul liber, de tipul unui metacetil, s-ar forma din stilbendiolpotasiu şi benzil, conform



Radicalii metalcetilici sînt — ca orice radical cu carbon trivalent — coloraţi şi autoxidabili. În cazul autoxidării radicalului metalcetilic de mai sus trebuie admisă formarea iniţială a unui radical peroxidic, conform



Încercările de a pune în evidență existența acestui radical peroxidic cu mare putere de oxidare, au rămas fără rezultat. Experimental se înregistrează numai formarea de benzoat de potasiu, benzil și acid benzilic.

În conformitate cu cele stabilite în cercetarea autoxidării sistemului hexafeniletan-trifenilmetil, existența unui radical peroxidcetilic trebuie să se manifeste prin decolorarea carotinei, în cazul cînd se execută autoxidarea sistemului benzoin-benzil-KOH în prezență de carotină. Experiența arată că decolorarea are loc.

De fapt, dacă se adaugă unui amestec de părți egale benzoină și benzil în alcool 96% puțină soluție alcoolică sau acetonică de carotină α sau β și se tratează apoi cu KOH alcoolic, apare culoarea roșie sau roz, caracteristică radicalului metalcetilic, care acoperă culoarea galbenă a carotinei. În contact cu aerul, soluția se decolorează treptat și devine în cele din urmă aproape incoloră. Timpul necesar decolorării este în funcție de concentrația în benzoină, benzil și KOH a soluției. În comparație, o soluție de aceeași concentrație de carotină, tratată în același fel, își păstrează culoarea.

De exemplu, am diluat 1 cm^3 soluție alcoolică, conținînd 0,5 g benzoină și aceeași cantitate de benzil, cu 5 cm^3 alcool și am adăugat 0,1 cm^3 soluție acetonică 0,1% de carotină α sau β. Paralel am adăugat la 6 cm^3 alcool 0,1 cm^3 din aceeași soluție de carotină. Am tratat apoi ambele probe cu 0,5 cm^3 soluție alcoolică de KOH 5 %. După o oră de ședere în contact cu aerul sau după 15—30 de minute de agitare, culoarea soluțiilor conținînd amestecul benzoină-benzil trece din roz intens în roz foarte pal sau chiar incolor, pe cînd proba ce conține numai carotină își păstrează culoarea.

Decolorarea carotinei în timp scurt indică formarea unui radical peroxidic în procesul de autoxidare.

Am urmărit în continuare și absorbția de oxigen a sistemului benzoin-benzil-KOH în prezență și în absență de carotină. Aparatura și condițiile experimentale au fost cele arătate în studiul sistemului hexafeniletan-trifenilmetil.

Nu am înregistrat între probele cu și fără carotină, decît diferența ce se situează în limitele erorilor experimentale, ceea ce demonstrează că autoxidarea nu este o reacție în lanțuri. Acest rezultat este în concordanță cu concluziile în același sens la care au ajuns L. Michaelis și G. Fetcher [7], care au studiat sistemul benzoin-benzil-KOH prin metoda diluației.

Benzoina am preparat-o din aldehidă benzoică și CNK, iar benzilul prin oxidarea benzoinei cu NO_3H. În probe preliminare ne-am convins, urmînd metoda aplicată la sistemul hexafeniletan-trifenilmetil, de inexistența, în condițiile noastre experimentale, a unor combinații între carotină, benzoină, benzil și produsele lor de autoxidare.

Din rezultatele de mai sus obținute în cercetarea autoxidării în prezența carotinei a unor sisteme cu carbon trivalent, care vin să completeze studiile noastre asupra autoxidării aldehidelor, credem că putem trage cocluzia că reacția de decolorare în timp scurt a carotinei poate să servească la identificarea radicalilor peroxidici ce se formează în numeroase reacții de autoxidare.

Urmărind în procesele de autoxidare, ce sînt inițiate de radicali peroxidici, absorbția de oxigen în prezență de carotină, se pot obține indicații asupra mecanismului reacției. În cazul cînd reacția de autoxidare este o reacție înlănțuită, cu lanțuri lungi, ai căror promotori sînt radicali peroxidici prezenți în număr restrîns, carotina α sau β, adăugată în cantitate mică, cauzează o blocare a procesului de autoxidare. Atunci cînd autoxidarea este o reacție în lanțuri scurte, promotorii fiind un număr

mare de radicali peroxidici, absorbţia de oxigen este încetinită în urma prezenţei carotinei. Absorbţia de oxigen rămîne practic neinfluenţată de cantităţi mici de carotină, în cazul cînd autoxidarea nu este o reacţie în lanţuri.

О ДЕЙСТВИИ КАРОТИНОИДОВ В ПРОЦЕССАХ САМООКИСЛЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Сообщение III. САМООКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РАДИКАЛОВ С ТРЕХВАЛЕНТНЫМ УГЛЕРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ α- И β—КАРОТИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Было исследовано самоокисление систем гексафенилэтан-трифенилметил и бензоин-бензил-КОН в присутствии незначительного количества α- и β-каротина.

В обоих случаях самоокисляющимся веществом являлся радикал с трехвалентным атомом углерода, который, повидимому, образует с кислородом перекисный радикал.

По результатам опытов было установлено, что самоокисление обеих вышеуказанных систем сопровождается быстрым обесцвечиванием каротина. Обесцвечивание объясняется присоединением к каротину по одному атому кислорода из перекисных радикалов и рассматривается как доказательство существования этих перекисных радикалов.

Далее было установлено, что поглощение кислорода системой гексафенилэтан-трифенилметил замедляется в присутствии небольшого количества каротина, в то время как на поглощение кислорода системой бензоин-бензил-КОН присутствие каротина практически не влияет. Различное поведение этих систем объясняется тем, что самоокисление первой системы является цепной реакцией с короткими цепями, в то время как самоокисление второй системы не представляет цепной реакции.

Из произведенных наблюдений можно вывести заключение, что реакция обесцвечивания каротина в короткий промежуток времени может служить для идентифицирования перекисных радикалов, образующихся при различных процессах самоокисления. Поглощение кислорода в присутствии каротина может дать указания относительно механизма реакции самоокисления.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Поглощение кислорода. 1 — проба без каротина; 2 — проба с 0,0001% каротина.

Рис. 2. — Поглощение кислорода. 1 — проба без каротина; 2 — проба с 0,01% каротина.

L'ACTION DES CAROTINOÏDES DANS LES PROCESSUS D'AUTO-OXYDATION ET DE POLYMÉRISATION

NOTE III. L'AUTO-OXYDATION DE CERTAINS RADICAUX TRIVALENTS EN PRÉSENCE DES CAROTINES α ET β

(RÉSUMÉ)

On a étudié l'auto-oxydation des systèmes hexaphényléthane-triphénylméthyle et benzoïne-benzyle-KOH en présence de petites quantités de carotine α et β.

La substance auto-oxydable est, dans les deux cas, un radical à un atome de carbone trivalent, supposé former avec l'oxygène un radical peroxydique.

Les résultats expérimentaux obtenus permettent de conclure que l'auto-oxydation de ces deux systèmes est accompagnée de la décoloration rapide de la carotine. Cette décoloration est attribuée au fait que la carotine accepte un atome d'oxygène peroxydique cédé par les radicaux peroxydiques et est considérée comme une preuve de l'existence de ces radicaux.

On constate en second lieu que l'absorption de l'oxygène par le système hexaphényléthane-triphénylméthyle est ralentie en présence de petites quantités de carotine tandis que celle du système benzoïne-benzyle-KOH n'est pratiquement pas influencée par la présence de la carotine. Ce mode différent de se comporter s'explique par le fait que l'auto-oxydation du premier système est une réaction enchaînée, à chaînes courtes, tandis que l'auto-oxydation du second ne l'est pas.

Ces constatations ont conduit à la conclusion que la réaction de décoloration rapide de la carotine peut servir pour identifier les radicaux peroxydiques qui se forment dans de nombreux procès d'auto-oxydation. L'absorption de l'oxygène en présence de la carotine peut donner des indications concernant le mécanisme de la réaction d'auto-oxydation.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — L'absorption de l'oxygène. 1 = échantillon sans carotine; 2 = échantillon contenant 0,0001 % de carotine.

Fig. 2. — L'absorption de l'oxygène. 1 = échantillon sans carotine; 2 = échantillon contenant 0,01 % de carotine.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Bodea, E. Nicoară şi J. Gross, Studii şi cercetări ştiinţifice, Acad. R.P.R. Filiala Cluj, 1953, t. IV, nr. 3—4, p. 51.
2. N. A. Prileşajev, B., 1909, vol. 42, p. 4811.
3. K. Ziegler, Lieb. Ann. Chem., 1930, vol. 479, p. 281; 1933, vol. 504, p. 165.
4. H. Staudinger a. A. Binkert, Helv. Chim. Acta, 1922, vol. 5, p. 703.
5. W. Schlenk, B., 1913, vol. 46, p. 2840.
6. E. Müller u. W. Wiesemann, Lieb. Ann. Chem., 1937, vol. 532, p. 116.
7. L. Michaelis a. G. Fetcher, J. Am. Chem. Soc., 1937, vol. 59, p. 1246.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1–2, 1955

ASUPRA ACŢIUNII CAROTINOIDELOR ÎN PROCESE DE AUTOXIDARE ŞI POLIMERIZARE

Nota IV. AUTOXIDAREA ŞI POLIMERIZAREA CICLOHEXENEI ÎN PREZENŢĂ DE α ŞI β-CAROTINĂ *)

DE

C. BODEA şi M. FLORESCU

Am arătat într-o lucrare anterioară [1] că funcţionarea carotinei ca acceptor de oxigen peroxidic în procese de autoxidare, trebuie considerată ca făcînd parte din proprietăţile caracteristice ale carotinei. Radicalii peroxidici, ce apar în numeroase reacţii de autoxidare, cedează carotinei un atom de oxigen peroxidic, conform:

R—O—O— + carotină → R—O— + carotină oxidată.

Această comportare caracteristică permite utilizarea soluţiilor de carotină ca reactiv pentru identificarea radicalilor peroxidici, cît şi în studiul reacţiilor de autoxidare iniţiate de radicali peroxidici. În lucrarea [1], am utilizat în acest sens soluţii benzenice de carotină în studiul autoxidării unor radicali cu carbon trivalent.

Se ştie că numeroase olefine sînt de asemenea autoxidabile. Reacţia de autoxidare este de cele mai multe ori urmată sau însoţită de polimerizări.

Autoxidarea olefinelor constă în fixarea oxigenului molecular sub formă peroxidică. Peroxizii apăruţi au în unele cazuri tendinţă de polimerizare, oxigenul peroxidic intrînd în constituţia polimerului. Se formează astfel, după cum au arătat îndeosebi H. Staudinger şi L. Lautenschläger [2] în studiul unor terpene de natură olefinică, poliperoxizi cu un conţinut mai mic sau mai mare în oxigen peroxidic, de tipul general

$$-R-O-O-R-O-O-R-O-O- \text{ sau } -(R)_n-O-O-(R)_n-O-O-.$$

În alte cazuri, peroxizii par a fi numai iniţiatori ai unor reacţii de polimerizare în lanţuri, ce duc la formarea unor polimeri cu grad înalt de polimerizare.

Proprietăţile fizice ale polimerilor cu şi fără oxigen peroxidic fiind de multe ori identice sau foarte apropiate, separarea polimerilor întîmpină mari dificultăţi.

Cercetări mai noi asupra mecanismului autoxidării olefinelor aciclice [3] au arătat că reacţia iniţiată de existenţa în masa substanţei autoxidabile a unor radicali (R) oarecare, decurge în lanţuri, cu fixarea oxigenului molecular sub formă peroxi-

*) Comunicare prezentată în şedinţa Secţiunii de ştiinţe tehnice şi chimice a Academiei R. P. R. din 15 septembrie 1954.

dică pe atomul de carbon învecinat dublei legături. În cazul propenei, de exemplu, trebuie admis următorul mecanism

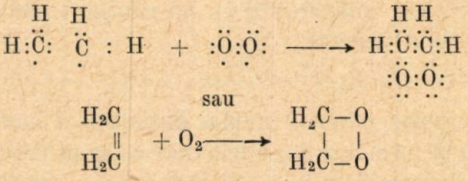
$$\begin{array}{l} CH_3-CH=CH_2 + R^{\cdot} \longrightarrow \overset{|}{CH_2}-CH=CH_2 + RH \\ \underset{|}{CH_2}-CH=CH_2 + O_2 \longrightarrow \underset{\substack{| \\ O-O-}}{CH_2}-CH=CH_2 \\ \underset{\substack{| \\ O-O-}}{CH_2}-CH=CH_2 + CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow \underset{\substack{| \\ O-O-H}}{CH_2}-CH=CH_2 + \underset{|}{CH_2}-CH=CH_2 \text{ etc.} \end{array}$$

În studiul de faţă ne-am ocupat de autoxidarea şi polimerizarea ciclohexenei în prezenţă de α şi β-carotină. Lucrarea a avut un scop multiplu: mai întîi verificarea dacă carotina funcţionează şi în cazul autoxidării olefinelor ca acceptor de atomi de oxigen peroxidici, apoi prezentarea unei contribuţii la autoxidarea şi polimerizarea ciclohexenei şi în sfîrşit, scopul principal, obţinerea primelor informaţii experimentale asupra autoxidării carotinoidelor însăşi ce dispun în molecula lor de cicluri iononice. De fapt, ciclurile α şi β iononice prezintă o dublă legătură ca şi ciclohexena, iar autoxidarea observată în cazul multor carotinoide pare a fi iniţiată, după observaţiile noastre preliminare, de fixarea oxigenului molecular sub formă peroxidică pe ciclurile iononice. Autoxidarea carotinoidelor este probabil legată de rolul lor fiziologic vegetal; lămurirea acestui rol formează tema principală a prezentului ciclu de lucrări.

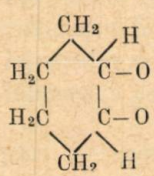
1. Autoxidarea ciclohexenei în prezenţă de carotină

Ciclohexena este o olefină deosebit de sensibilă faţă de oxigenul molecular. Autoxidarea este urmată sau însoţită de polimerizare. Influenţa temperaturii şi a diferiţilor catalizatori asupra polimerizării ciclohexenei a format obiectul a numeroase cercetări. Temperaturi mai ridicate şi catalizatori ca BrF, HF, Cl_3Al etc. favorizează polimerizarea [4].

Produsul de autoxidare a ciclohexenei a fost studiat pentru prima dată mai îndeaproape de către N. D. Zelinski şi P. P. Borisov [5]. Bazîndu-se pe teoria Lewis-Langmuir a legăturilor electronice, respectiv pe decuplarea electronilor π ai dublei legături, cît şi pe însuşirea paramagnetică a moleculei de oxigen, Zelinski şi Borisov au admis pentru autoxidarea substanţelor nesaturate următorul mecanism

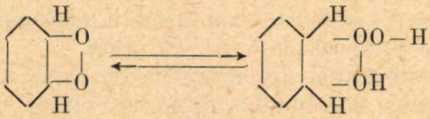


În cazul ciclohexenei s-ar forma astfel prin autoxidare un peroxid avînd constituţia

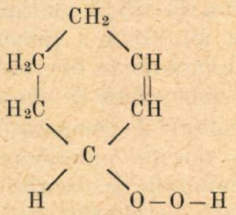


(I)

Existența acestui peroxid este susținută și de către H. Hock și O. Schrader [6]. Soluția apoasă a peroxidului prezentînd reacția acidă, acești autori admit formarea în prezența apei a unui hidrat, conform



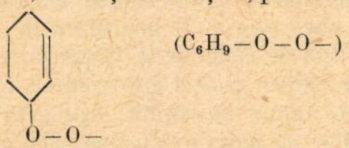
Existența unui peroxid grefat pe atomii de carbon interesați în dubla legătură a fost însă combătută de o serie de cercetări, îndeosebi, de către H. N. Stephens [7] și de către K. Bodendorf [8]. Acești autori prezintă o serie de date experimentale, din care rezultă că peroxidului de ciclohexenă îi trebuie atribuită constituția



(II)

Fixarea oxigenului peroxidic se face deci pe atomul de carbon învecinat dublei legături, ceea ce este în concordanță cu grefarea oxigenului peroxidic pe catena olefinelor aciclice arătată mai sus.

În acest caz, trebuie să ne așteptăm ca reacția de autoxidare a ciclohexenei să fie, ca și în cazul olefinelor aciclice, o reacție în lanțuri, promotorii fiind radicalii peroxidici



Existența radicalilorperoxidici trebuie să se manifeste în sensul celor arătate în introducere, în cazul cînd se urmărește autoxidarea ciclohexenei în prezență de carotină. Experiențele noastre descrise în continuare confirmă formarea radicalilor peroxidici.

Ciclohexena de care ne-am folosit a fost preparată din ciclohexanol pur (preparat Merck pentru determinarea indicelui de refracție), prin deshidratare la 140°. In locul sulfatului acid de potasiu ce se utilizează de obicei ca agent deshidratant, am folosit sulfat acid de sodiu, care are o acțiune deshidratantă mai puternică și permite obținerea ciclohexenei cu randament mai bun și în timp mai scurt. Pînă la utilizare, ciclohexena a fost păstrată la întuneric, în atmosferă de CO_2.

Pentru carotină, ciclohexena reprezintă un dizolvant excelent. Cristalele de α sau β-carotină pură, care se dizolvă numai încet în eter de petrol, se solvă cu mare ușurință în ciclohexenă.

Soluții diluate de α sau β-carotină în ciclohexenă, lăsate la temperatura camerei în contact cu aerul, se decolorează în timp scurt. Decolorarea are loc mai repede la temperaturi mai ridicate, 40—70°. În comparație cu soluțiile ciclohexenice, soluții de carotină în benzen sau alt solvent organic indiferent față de oxigen molecular, nu se decolorează decît foarte încet, în timp de mai multe zile.

Decolorarea în timp scurt a soluțiilor ciclohexenice de carotină dovedește pe de o parte prezența unor radicali de tipul R—O—O—, pe de altă parte confirmă

funcţionarea carotinei ca acceptor de oxigen peroxidic, conform mecanismului arătat în lucrarea [1].

Spre a putea cunoaşte dacă reacţia de autoxidare a ciclohexenei este o reacţie înlănţuită, cu lanţuri lungi sau scurte, am urmărit consumul de oxigen al ciclohexenei în absenţă şi în prezenţă de α şi β-carotină.

Pentru măsurarea absorbţiei de oxigen ne-am servit de tuburi manometrice gradate, cu nivel de mercur, ca şi în lucrarea noastră citată. În balonaşele cu capacitate de 50 cm³ am introdus 25 cm³ ciclohexenă, respectiv aceeaşi cantitate de ciclohexenă + 10 mg α sau β-carotină. Balonaşele au fost plasate într-un termostat ţinut la 40°. După 70 de ore, soluţia conţinînd carotină fiind aproape decolorată, am adăugat din nou 10 mg carotină, urmărind absorbţia timp de încă 70 de ore.

Citirile manometrice au arătat o absorbţie continuă de oxigen. În cazul probei cu carotină, cantitatea de oxigen absorbită a rămas întotdeauna în urma celei absorbite de ciclohexena pură. În decurs de 24 ore, ciclohexena pură a absorbit în medie 12,55 cm³ oxigen, soluţia ciclohexenică de carotină 11,15 cm³.

Pentru a avea o mai bună posibilitate de comparaţie a autoxidării ciclohexenei în prezenţă de carotină, cu cercetările noastre anterioare, executate cu soluţii de substanţe autoxidabile, am reluat determinările de absorbţie a oxigenului, lucrînd cu o soluţie acetonică de ciclohexenă. Am introdus în balonaşe 8 cm³ acetonă, 2 cm³ ciclohexen şi într-una din probe încă 1 mg carotină. Balonaşele au fost menţinute la temperatura de 18°, iar durata observaţiilor a fost de 50 de ore. Rezultatele redate în graficul din figura 1 arată din nou o încetinire a absorbţiei de oxigen în prezenţă de carotină.

Dacă comparăm aceste rezultate cu cele obţinute în lucrările anterioare [9], în care am cercetat autoxidarea unor soluţii de aldehide, constatăm, pentru acelaşi interval de timp, o absorbţie mult mai mare de oxigen la soluţiile de aldehide, în comparaţie cu soluţia de ciclohexen. Cantităţi mici de carotină blochează totuşi complet absorbţia de oxigen şi deci autoxidarea aldehidelor, pe cînd în cazul ciclohexenei, absorbţia este numai încetinită. Ajungem la aceeaşi concluzie ca la studiul autoxidării radicalilor cu carbon trivalent [1], că autoxidarea ciclohexenei este o reacţie în lanţuri, care se declanşează în numeroase centre (radicali peroxidici iniţiali numeroşi), lanţurile sînt însă scurte. În cazul aldehidelor, radicalii peroxidici iniţiali sînt puţin numeroşi, în schimb lanţurile sînt lungi, ceea ce permite cantităţilor mici de carotină să blocheze procesul de autoxidare.

În procesul de autoxidare al ciclohexenei, întreruperea timpurie a lanţurilor are loc probabil din cauza formării unor polimeri ai ciclohexenperoxidului.

Pentru a verifica existenţa în cantitate mare a oxigenului peroxidic chiar de la începutul procesului de autoxidare a ciclohexenei, am preparat ciclohexenă ca mai sus în aparatura umplută cu CO_2. Ciclohexena proaspătă nu pune în libertate iod din iodura de potasiu şi nu decolorează indigoul. După numai cîteva minute de contact cu aerul, cantitatea de iod eliberată din iodura de potasiu este mare, iar indigoul este repede decolorat.

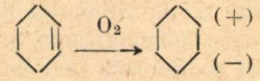
Autoxidarea ciclohexenei în prezenţă de carotină confirmă deci formarea radicalilor peroxidici de tipul II, ca iniţiatori şi promotori ai unei reacţii de autoxidare în lanţuri scurte.

Credem că teoria legăturilor electronice ne permite să explicăm fixarea oxigenului molecular de către ciclohexenă, cu formarea unui peroxid de tipul II.

Se admite că perechea de electroni π ai dublei legături suferă o deplasare electromeră spre unul sau celălalt dintre atomii de carbon, atunci cînd se apropie de

substanța nesaturată o moleculă polară. Deplasarea electronilor π aduce cu sine polarizarea dublei legături. În cazul autoxidării ciclohexenei, agentul polarizant este molecula de oxigen care prezintă paramagnetism (doi electroni izolați).

Ciclohexena s-ar scrie în acest caz



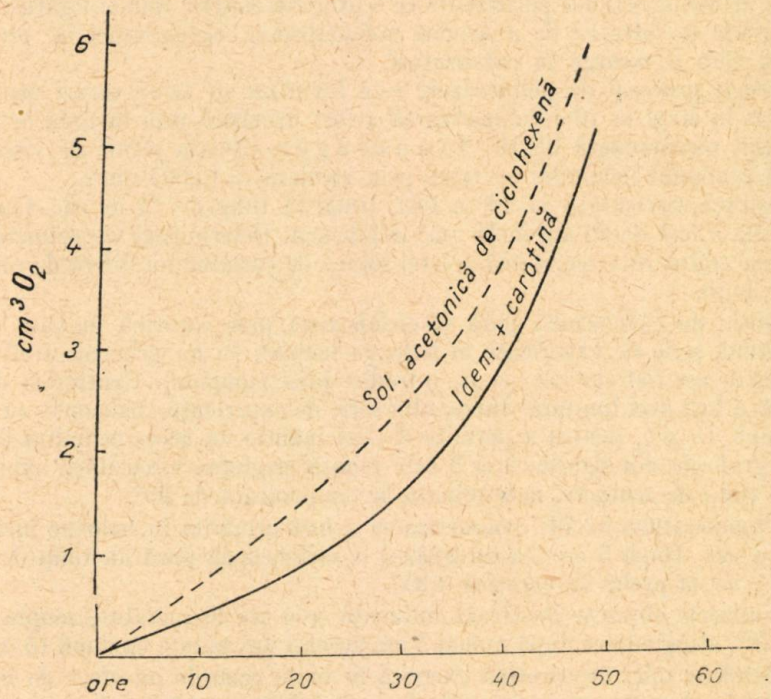
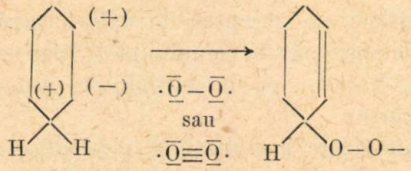


Fig. 1. — Absorbția de oxigen.
. . . . Soluție acetonică de ciclohexenă
____ Soluția acetonică de ciclohexenă + carotină.

Atomul de carbon învecinat polului negativ al dublei legături primește prin inducție încărcătură pozitivă, ceea ce duce la slăbirea legăturii sau chiar la expulzarea unuia dintre atomii electron-neafini de hidrogen. În schimb, poziția ocupată de atomul de hidrogen este luată de molecula de oxigen electron-afină



Radicalii peroxidici funcționează ca promotori ai reacției de autoxidare.

2. Polimerizarea ciclohexenei în prezenţă de carotină

Dacă ţinem seama de tendinţa de polimerizare pe care o manifestă în general peroxizii olefinelor apăruţi în urma autoxidării, trebuie să ne aşteptăm ca şi peroxizii ciclohexenei să dea naştere la polimeri oxigenaţi. În acest caz există posibilitatea ca procesul de polimerizare să fie influenţat de prezenţa carotinei.

In practica polimerilor înalţi, polimerizarea ciclohexenei se realizează în prezenţă de catalizatori. Aceştia accelerează însă numai formarea polimerilor neoxigenaţi, datorită acţiunii polarizante ce o exercită asupra dublei legături. De aici se desprinde necesitatea de a urmări polimerizarea ciclohexenei în prezenţă de carotină, fără a recurge la catalizatori.

Întrucît procesul de polimerizare este favorizat de temperaturi mai ridicate, am lucrat la 40 şi la 70°. Polimerizarea a fost urmărită prin metoda determinării viscozităţii recomandată de H. Staudinger. Ne-am servit de viscozimetrul Ostwald (volumul lichidului ce trece prin capilară = 1,2697 cm^3).

Creşterea viscozităţii la 40° a fost urmărită timp de 25 de zile. Concentraţii în carotină a fost de 20 mg în 25 cm^3 ciclohexen. Determinări viscozimetrice preliminare au arătat că viscozitatea acestei soluţii de carotină nu diferă de cea a ciclohexenei pure.

Probele de ciclohexenă pură şi ciclohexenă plus carotină au fost păstrate într-o primă serie de experienţe în baloane închise, ce nu primeau decît o cantitate mică de aer (50 cm^3 aer pe zi, introdus prin pompare). Cantitatea de oxigen prezentă a fost deci limitată. Într-o altă serie de experienţe, baloanele au fost deschise după 15 zile, pentru a permite de aici înainte un acces nelimitat de oxigen.

În graficele din figurile 2 şi 3 este redată creşterea viscozităţii exprimată în secunde timp de scurgere, determinată la temperatura de 20°.

La temperatura de 70°, polimerizarea a fost urmărită în baloane închise timp de cîteva ore. După 3 ore s-a înregistrat la ciclohexenă pură un timp de scurgere de 4,40″, iar la proba cu carotină 4,25″.

Rezultatele obţinute ilustrează influenţa ce o are temperatura asupra polimerizării la 70°, atingîndu-se după numai 3 ore aceeaşi viscozitate ca după 15 zile la 40°.

Cantităţile mici de carotină exercită în toate cazurile un efect de inhibare a polimerizării. Această constatare vine în sprijinul interpretării date mai sus asupra întreruperii timpurii a lanţurilor în procesul de autoxidare datorită polimerizării radicalilor peroxidici. Dacă nu am admite formarea unor polimeri peroxidici, atunci nu am putea da o explicaţie potrivită pentru efectul de inhibare exercitat de către carotină asupra polimerizării. În sfîrşit, înfluenţa considerabilă ce o are oxigenul asupra polimerizării (fig. 3) constituie încă un argument pentru formarea polimerilor oxigenaţi.

În concluzie, autoxidarea şi polimerizarea ciclohexenei în prezenţă de carotină confirmă

a) funcţionarea carotinei ca acceptor de oxigen peroxidic;

b) fixarea de către ciclohexenă a oxigenului molecular cu formarea unor radicali peroxidici de tipul C_6H_9-O-O-, ce sînt iniţiatori şi promotori ai unei reacţii de autoxidare în lanţuri scurte;

c) tendinţa de polimerizare a radicalilor peroxidici cu formare de polimeri oxigenaţi.

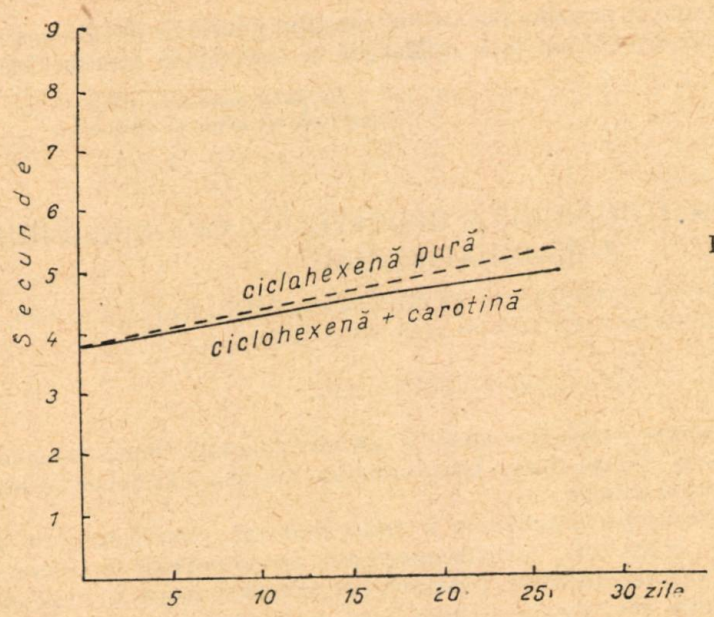


Fig. 2. — Creşterea viscozităţii. Acces limitat de oxigen.
. . . . Ciclohexenă pură
____ Ciclohexenă + carotină.

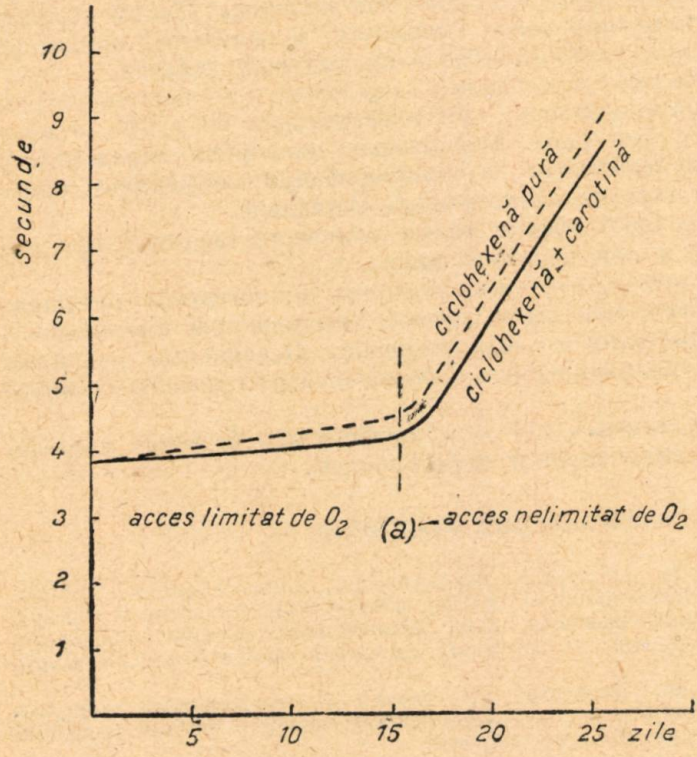


Fig. 3. — Creşterea viscozităţii. Pînă la (*a*) acces de oxigen limitat, apoi nelimitat.
. . . . Ciclohexenă pură
____ Ciclohexenă + carotină.

Rezultatele obţinute în prezenta lucrare vor constitui puncte de plecare pentru cercetări viitoare privind problema încă nelămurită a autoxidării carotinoidelor.

Institutul agronomic Cluj
Catedra de biochimie şi agrochimie

О ДЕЙСТВИИ КАРОТИНОИДОВ В ПРОЦЕССАХ САМООКИСЛЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Сообщение IV. САМООКИСЛЕНИЕ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ α- И β-НИКОТИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Были исследованы самоокисление и полимеризация циклогексана в присутствии α- и β-каротина. Циклогексан получался посредством дегидратации циклогексанола.

Разведенные растворы каротина в циклогексане, находящиеся в соприкосновении с воздухом, обесцвечиваются за короткий промежуток времени. Это обесцвечивание объясняется образованием в присутствии молекулярного кислорода перекисных радикалов циклогексана $C_6H_9—O—O—$, отдающих каротину один атом килорода. Таким образом подтверждается функционирование каротина в качестве акцептора перекисного кислорода, установленное в предыдущих работах.

Далее исследовалось поглощение кислорода и полимеризация циклогексана, без катализаторов, при температурах 40 и 70°, в присутствии каротина и без него. Поглощение кислорода определялось с помощью ртутного манометра, а полимеризация посредством измерения вязкости при помощи вискозиметра Оствальда.

Отмечался тормозящий эффект малых количеств каротина при поглощении кислорода и при полимеризации.

Можно сделать вывод, что самоокисление циклогексана представляет цепную реакцию с короткими цепями, вызываемую многочисленными радикалами перекисного циклогексана. Перекисные радикалы имеют склонность к полимеризации с образованием окисленных полимеров.

Полученные результаты будут использованы для будущих исследований относительно самоокисления каротиноидов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Поглощение кислорода. Прерывистая линия — раствор циклогексана в ацетоне; сплошная линия — раствор циклогексана+каротин в ацетоне.

Рис. 2. — Возрастание вязкости при ограниченном доступе кислорода. Прерывистая линия — чистый циклогексан; сплошная линия — циклогексан+каротин.

Рис. 3. — Возрастание вязкости: до отметки с ограниченным доступом кислорода, а затем с неограниченным. Прерывистая линия — чистый циклогексан; сплошная линия — циклогексан+каротин.

L'ACTION DES CAROTINOÏDES DANS LES PROCESSUS D'AUTO-OXYDATION ET DE POLYMÉRISATION

NOTE IV. L'AUTO-OXYDATION ET LA POLYMÉRISATION DU CYCLOHEXÈNE EN PRÉSENCE DES CAROTINES α ET β

(RÉSUMÉ)

On a étudié l'auto-oxydation et la polymérisation du cyclohexène en présence de la carotine α et β. Le cyclohexène a été obtenu par la déshydratation du cyclohexanol.

Les solutions étendues de carotine dans du cyclohexène se décolorent rapidement au contact de l'air. Cette décoloration est expliquée par la formation, en présence de l'oxygène moléculaire, des radicaux peroxydiques du cyclohexène, C_6H_9-O-O-. Chacun de ces radicaux cède un atome d'oxygène à la carotine. On vérifie de cette manière le fait, constaté dans des travaux antérieurs, que la carotine fonctionne comme un accepteur d'oxygène peroxydique.

On a étudié ensuite l'absorption de l'oxygène et la polymérisation, sans catalyseurs, du cyclohexène, à 40° et à 70°, en présence et en absence de la carotine. L'absorption d'oxygène se détermine à l'aide de manomètres à mercure tandis que la polymérisation est étudiée en mesurant la viscosité avec le viscosimètre d'Ostwald.

On constate un effet d'inhibition exercé par de petites quantités de carotine tant sur l'absorption de l'oxygène que sur la polymérisation.

On conclut que l'auto-oxydation de la carotine est une réaction à chaînes courtes, initiée par de nombreux radicaux cyclohexène-peroxydiques. Les radicaux peroxydiques présentent une tendance vers la polymérisation, avec formation de polymères oxygénés.

Les résultats obtenus serviront pour une étude future de l'auto-oxydation des carotinoïdes.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — L'absorption de l'oxygène.... Solution de cyclohexène dans l'acétone. — Solution de cyclohexène dans l'acétone + carotine.

Fig. 2. — La croissance de la viscosité. Accès limité d'oxygène.

.... Cyclohexène pur.

— Cyclohexène + carotine.

Fig. 3. — La croissance de la viscosité. Jusqu'à (*a*) accès limité d'oxygène; au-delà accès illimité.

.... Cyclohexène pur.

— Cyclohexène + carotine.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Bodea şi M. Florescu, Nota III din această revistă.
2. H. Staudinger u. L. Lautenschläger, Lieb. Ann. Chem., 1931, t. 488, p. 1,
3. P. Karrer, Org. Chem., 1950, p. 64.
4. M. S. Nemsov i A. V. Poletajev, Jurnal obscei himii, 1936, t. 6, p. 892.
5. N. D. Zelinski u. P. P. Borisov, B., 1930, vol. 63, p. 2362.
6. H. Hock u. O. Schrader, Naturwiss., 1936, t. 24, p. 159.
7. H. N. Stephens, B., 1931, vol. 64, p. 637.
8. K. Bodendorf. Arch. Pharm., 1933, vol. 271, p. 1.
9. C. Bodea, E. Nicoară şi J. Gross, Studii şi cercetări ştiinţifice, Acad. R.P.R., Filiala Cluj, 1953, t. IV, nr. 3—4, p. 51.
10. S. S. Nametkin i M. G. Rudenko, Jurnal obscei himii, 1937, t. 7, p. 763

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 1—2, 1955

STUDIUL GENERAL AL ECHILIBRULUI PROTOLITIC

NOTA I*). ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SOLUŢIA APOASĂ A UNUI ACID MONOBAZIC ŞI A UNEI BAZE MONOACIDE

DE

HENRY V. KEHIAIAN

§ 1. Introducere

Scopul lucrării prezente este acela de a trata în mod unitar, general şi riguros, mai multe probleme legate de studiul soluţiilor de acizi, baze şi substanţe amfotere.

Definiţia precisă a obiectului acestui studiu, punerea clară a premizelor care stau la baza lui, enunţul mai general al problemelor ce ne propunem să le tratăm, expunerea istorică, vor intra în cuprinsul Notelor viitoare, în care se va stabili şi aplica « ecuaţia generală a echilibrului protolitic ».

Această Notă are un caracter introductiv. Vom deduce ecuaţia care permite calculul concentraţiei ionilor de hidrogen c_{H^+}, a soluţiei apoase a unui acid monobazic şi a unei baze monoacide, ecuaţie care se va dovedi ulterior că nu este decît un caz foarte particular al ecuaţiei generale. Pe baza acestei ecuaţii simple, *care este de altfel bine cunoscută*, vom introduce cîteva definiţii, vom arăta cîteva metode de calcul şi vom face cîteva aplicaţii, care vor fi mai tîrziu generalizate.

În această primă Notă nu contribuim deci cu vreo formulă propriu-zis nouă. Contribuţia noastră constă în introducerea noţiunii de funcţie protolitică şi în studiul proprietăţilor matematice simple ale acestei funcţii. Pornind de aici, arătăm modul corect de calcul al c_{H^+} a soluţiei şi demonstrăm într-un mod unitar formulele particulare sau aproximative cunoscute, ce interesează aceste soluţii, arătînd, unde este cazul, şi sensul în care se face aproximarea.

§ 2. Definiţii şi premize

Am menţionat în introducere că definiţiile şi premizele care stau la baza acestui studiu vor fi expuse într-o Notă viitoare, în mod mai general. Avînd însă în vedere că se cere deseori o tratare elementară a problemei echilibrului chimic în soluţiile de acizi şi de baze, vom enunţa şi noi, în mod provizoriu, definiţiile şi premizele folosite în această Notă introductivă. Acestea sînt de altfel în general admise, iar

*) Comunicare prezentată în şedinţa Secţiunii de ştiinţe tehnice şi chimice a Academiei R. P. R. din 5 decembrie 1954.

noi n-am făcut decît să le reunim într-un sistem, urmînd ca ulterior lipsurile lor să fie treptat eliminate.

Definiția 1. Soluția apoasă se numește *diluată*, dacă fracția molară a apei este practic egală cu unitatea.

Definiția 2. Se numește acid, o substanță care în soluție apoasă disociază ioni de hidrogen. Se numește bază, o substanță care în soluție apoasă disociază ioni de hidroxil.

Definiția 3. Acidul se zice că este monobazic (baza monoacidă), dacă o moleculă de acid (bază) poate să pună în libertate un ion de hidrogen (hidroxil).

Definiția 4. Acidul (baza) se zice că este tare, dacă este total disociat (concentrația moleculelor nedisociate este nulă).

Definiția 5. Soluția se zice că este *ideală*, dacă potențialele chimice F_i ale componenților soluției sînt funcții de forma: $F_i = F_i\,(p, T) + RT$. In N_i, importantă fiind variația liniară a potențialelor chimice cu logaritmul fracției molare N_i.

Notație. Vom nota simbolic molecula nedisociată a acidului prin AH, iar molecula nedisociată a bazei prin BOH.

Noi ne propunem să studiem acele sisteme fizico-chimice (soluții), ce îndeplinesc următoarele condiții sau premise:

Premisa I. Soluția este apoasă și diluată. (Sistemul este omogen și are temperatura uniformă).

Premisa II. În soluția apoasă s-au dizolvat fie numai un acid monobazic AH, fie o bază monoacidă BOH, fie sarea corespunzătoare AB, fie un amestec al acestora în raporturi de concentrații arbitrare.

Premisa III. Singurele reacții care au loc în sistem sînt: disocierea solventului $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$, a acidului slab $AH \rightleftarrows A^- + H^+$ și a bazei slabe $BOH\ B \rightleftarrows B^+ + OH^-$. Alte reacții, zise secundare, ca: descompunerea substanțelor dizolvate, formare de precipitate, și altele sînt excluse. În particular, nu se formează, respectiv nu rămîn, molecule nedisociate AB, cu alte cuvinte sărurile se presupun total disociate.

Premisa IV. Reacțiile de disociere, care au loc în soluție, au atins starea de echilibru. Se aplică legea acțiunii maselor sub forma clasică; factorii de activitate sînt presupuși egali cu unitatea, adică admitem că soluția este ideală.

Observații

1. Soluția fiind diluată, fracțiile molare ale componenților soluției, adică ale ionilor și moleculelor, sînt proporționale cu concentrațiile lor volumetrice și pot prin urmare substituite în expresia potențialelor chimice și a legii acțiunii maselor.

2. Definiția 2, clasică, a acizilor și mai ales a bazelor, se știe că este criticabilă. Se poate însă arăta că în soluții apoase această definiție este echivalentă cu definiția mai nouă a acizilor și bazelor — protoliți. Este cunoscut că nu s-a ajuns încă la o definiție unanim admisă a acizilor și a bazelor. În acest studiu noi nu vom fi însă nevoiți să ne pronunțăm în favoarea vreunei definiții a acestora; lucrarea noastră va fi o cercetare a soluțiilor de protoliți, fie că unii ar putea vedea în aceștia toți acizii și toate bazele și substanțele amfotere, fie numai o parte din ei. Orice definiție s-ar da însă, protoliții vor forma, cel puțin, o subclasă de acizi, baze și substanțe amfotere.

3. În numeroase cazuri premisa III este îndeplinită. Sînt însă și cazuri cînd pot avea loc și reacții secundare.

În urma cercetărilor mai recente, sărurile în soluții diluate sînt practic total disociate (exceptînd sărurile metalelor grele). Dizolvarea sării AB în apă echivalează (adică se obține o soluție cu aceleași proprietăți la echilibru) cu dizolvarea în cantități corespunzătoare a acidului AH și a bazei BOH. Aceasta ne permite să caracterizăm compoziția soluției prin conținutul în acid și bază. De exemplu o soluție de concentrație 0,1 m în acid AH și 0,1 m în sare AB, vom spune că este o soluție de 0,2 m acid AH și 0,1 m bază BOH. Dizolvarea unei sări constituie un mijloc practic de dizolvare a acidului și bazei corespunzătoare în raporturi de concentrații bine stabilite (și deseori în stare mai pură).

4. Soluția fiind diluată și apa fiind foarte slab disociată, fracția molară a moleculelor nedisociate de apă este și ea practic egală cu unitatea, deci constantă. În consecință și produsul ionic al apei este constant: $c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_{H_2O}$.

5. Reacțiile de disociere ale acizilor și bazelor (reacțiile de protoliză) ating foarte repede starea de echilibru (echilibrul protolitic). În primă aproximație soluția poate fi considerată ideală. Se știe că prin introducerea noțiunii de activitate, legea acțiunii maselor și prin urmare toate relațiile noastre, care nu sînt decît consecințe ale acestei legi, rămîn valabile în aceeași formă și pentru cazul soluțiilor neideale. Constantele de disociere K_1 și K_1', ce intră în calcule, reprezintă în cazul soluțiilor neideale așa numitele «constante clasice» de disociere. În cazul soluțiilor ideale, se știe că acestea devin egale cu constantele termodinamice de disociere.

§ 3. Ecuația protolitică

Considerăm soluția apoasă a acidului monobazic AH, a bazei monoacide BOH sau a unui amestec al acestor substanțe (Premisa II).

În soluție se vor găsi totdeauna ioni H^+, OH^- și molecule H_2O și eventual ioni: A^-, B^+ și molecule AH și BOH de concentrații respectiv: c_{H^+}, c_{OH^-}, c_{H_2O}, c_{A^-}, c_{B^+}, c_{AH}, c_{BOH}. Dacă în soluție lipsește vreunul din constituenți, vom scrie că, concentrația sa este nulă. În virtutea premisei II nu mai există, în afară de aceștia, nici un alt constituent.

Notînd cu a, respectiv cu b concentrația analitică a acidului AH, respectiv a bazei BOH, vom avea, în virtutea premisei III

$$a = c_{AH} + c_{A^-} \tag{1.1}$$

$$b = c_{BOH} + c_{B^+} \tag{1.1'}$$

În particular, dacă soluția nu conține acid

$$a = 0 \quad . \quad . \quad . \quad c_{AH} = c_{A^-} = 0 \tag{1.2}$$

iar dacă nu conține bază

$$b = 0 \quad . \quad . \quad . \quad c_{BOH} = c_{B^+} = 0 \tag{1.2'}$$

Dacă acidul, respectiv baza sînt slabe, adică $c_{AH} \neq 0$, respectiv $c_{BOH} \neq 0$, putem scrie, în virtutea premisei IV și observației 1

$$\frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{AH}} = K_1; \tag{1.3}$$

$$\frac{c_{B^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{BOH}} = K_1' \tag{1.3'}$$

de unde

$$c_{A^-} = c_{AH} \frac{K_1}{c_{H^+}} ; \tag{1.4}$$

$$c_{B^+} = c_{BOH} \frac{K_1'}{c_{OH^-}} . \tag{1.4'}$$

și introducînd în (1.1) respectiv în (1.1') și dînd factor comun pe c_{AH} respectiv c_{BOH}

$$a = c_{AH} \left(1 + \frac{K_1}{c_{H^+}} \right) ; \tag{1.5}$$

$$b = c_{BOH} \left(1 + \frac{K_1'}{c_{OH^-}} \right) . \tag{1.5'}$$

sau dînd numitor comun

$$a = c_{AH} \frac{c_{H^+} + K_1}{c_{H^+}} ; \tag{1.6}$$

$$b = c_{BOH} \frac{c_{OH^-} + K_1'}{c_{OH^-}} \tag{1.6'}$$

Concentrațiile moleculelor nedisociate de acid și de bază în funcție de c_{H^+} sînt date prin urmare de următoarele relații

$$c_{AH} = \frac{c_{H^+}}{c_{H^+} + K_1} a ; \tag{1.7}$$

$$c_{BOH} = \frac{c_{OH^-}}{c_{OH^-} + K_1'} b \tag{1.7'}$$

Înlocuind pe c_{AH}, respectiv pe c_{BOH} în (1.4), respectiv în (1.4') obținem

$$c_{A^-} = \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1} a ; \tag{1.8}$$

$$c_{B^+} = \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} b \tag{1.8'}$$

Dacă $a = 0$, respectiv $b = 0$, atunci conform relațiilor (1.2) și (1.2')

$$c_{AH} = c_{A^-} = 0 \qquad c_{BOH} = c_{B^+} = 0 ;$$

la același rezultat duc și relațiile (1.7), (1.8), (1.7'), (1.8') cu $a = 0$, respectiv $b = 0$. Dacă acidul este tare, $c_{AH} = 0$, iar dacă baza este tare, $c_{BOH} = 0$. Atunci, în virtutea relațiilor (1.1) și (1.1')

$$c_{A^-} = a \tag{1.9}$$

;

$$c_{B^+} = b. \tag{1.9'}$$

la același rezultat duc și relațiile (1.7), (1.8), (1.7'), (1.8') cu $K_1 \to \infty$ respectiv $K_1' \to \infty$. *Cu aceste convenții*, relațiile (1.7), (1.8), (1.7') și (1.8') sînt generale.

Datorită electroneutralității soluției

$$c_{H^+} + c_{B^+} = c_{OH^-} + c_{A^-}$$

sau

$$c_{H^+} - c_{OH^-} - c_{A^-} + c_{B^+} = 0 \tag{1.10}$$

Introducînd pe (1.8) și (1.8') în relația (1.10) se obține

$$c_{H^+} - c_{OH^-} \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1} a + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} b = 0 \tag{1.11}$$

Dacă ținem seama și de produsul ionic al apei: $c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_{H_2O}$ putem substitui în (1.11) pe c_{OH^-} în funcție de c_{H^+}

$$c_{OH^-} = \frac{K_{H_2O}}{c_{H^+}} \tag{1.12}$$

se obține astfel o relație numai între a, b, K_1, K_1, K_{H_2O} și c_{H^+}. Noi nu vom face în general această substituție pentru ca relațiile să păstreze mai multă simetrie.

În același scop lăsăm ecuația sub forma (1.11). Ea se reduce de fapt la o ecuație de gradul IV în c_{H^+}

$$c_{H^+}^4 \cdot K_1' + c_{H^+}^3 (K_{H_2O} + K_1 K_1' + K_1' b) + c_{H^+}^2 (K_1 K_{H_2O} - K_{H_2O} K_1' - K_1 K_1' a + K_1 K_1' b) - c_{H^+} (K_{H_2O}^2 + K_1 K_1' K_{H_2O} + K_1 K_{H_2O} a) - K_{H_2O}^2 K_1 = 0$$

Rădăcina reală pozitivă c_{H_0} a acestei ecuații, respectiv a ecuației (1.11) reprezintă concentrația ionilor de hidrogen a soluției. Vom numi ecuația (1.11) *ecuația protolitică* a soluției (de această compoziție simplă). Ecuația protolitică permite calculul c_{H^+} a soluției, dacă se cunosc a, b, K_1, K_1' și K_{H_2O}. Trebuie dovedit însă că ecuația (1.11) are întotdeauna o rădăcină pozitivă și numai una singură: ca urmare a premiselor de la care am pornit, c_{H^+} ar fi deci unic determinată. Dacă în soluție reacțiile n-ar fi reversibile, dacă sistemul n-ar fi atins starea de echilibru, c_{H^+} a soluției ar depinde și de modul de preparare sau de timp și nu numai de a și b, conținutul în acid AH și bază BOH.

§ 4. Funcția protolitică

Numim funcție protolitică a soluției (avînd această compoziție simplă) funcția de c_{H^+}

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1} a + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} b \tag{1.13}$$

Evident că c_{H^+} a soluției este acea valoare $c_{H_0^+}$ a lui c_{H^+} care anulează funcția protolitică: $S(c_{H_0^+}) = 0$, adică este rădăcina ecuației protolitice (1.11).

Pentru a dovedi existența și unicitatea rădăcinii pozitive a ecuației (1.11) și pentru calculul acesteia, vom stabili cîteva proprietăți simple ale funcției protolitice:

Teorema 1. Pentru orice valoare pozitivă a c_{H^+}, funcția protolitică (1.13) este o funcție continuă, derivabilă și crescătoare.

Demonstrație. Continuitatea și derivabilitatea funcției rezultă din faptul că funcția protolitică, definită în intervalul deschis de la 0 la $+\infty$ se prezintă sub forma unei sume de funcții raționale de c_{H+}, al căror numitor nu se anulează pentru nici o valoare pozitivă a c_{H+}.

Derivata ei este

$$S'(c_{H+}) = 1 - \frac{dc_{OH-}}{dc_{H+}} + \frac{K_1}{(K_1 + c_{H+})^2} a - \frac{K_1'}{(K_1' + c_{OH-})^2} \cdot \frac{dc_{OH-}}{dc_{H+}} b$$

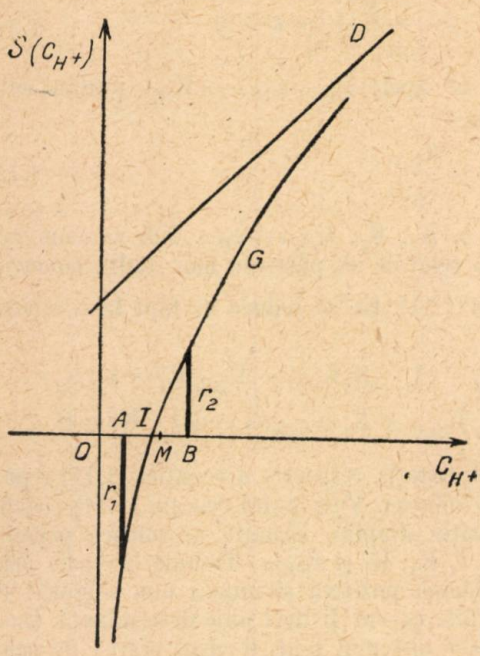


Fig. 1

dar

$$c_{OH-} = \frac{K_{H_2O}}{c_{H+}} \quad \text{și} \quad \frac{dc_{OH-}}{dc_{H+}} = -\frac{K_{H_2O}}{c^2_{H+}}$$

prin urmare, înlocuind

$$S'(c_{H+}) = 1 + \frac{K_{H_2O}}{c^2_{H+}} + \frac{K_1}{(K_1 + c_{H+})^2} a + \frac{K_1'}{(K_1' + c_{OH-})^2} \cdot \frac{K_{H_2O}}{c^2_{H+}} b > 1 \quad (1.14)$$

Derivata fiind permanent pozitivă, funcția este într-adevăr crescătoare. Cînd $c_{H+} \to \infty$, $c_{OH-} \to 0$, $S(c_{H+}) \to \infty$ iar: $\lim_{c_{H+} \to \infty} S'(c_{H+}) = 1$.

Graficul G al funcției protolitice (fig. 1) admite, prin urmare, ca asimptotă oblică, o dreaptă D paralelă cu prima bisectoare a axelor de coordonate c_{H+}. $O.\ S(c_{H+})$. Curba G mai admite ca asimptotă și axa $O.\ S(c_{H+})$. Într-adevăr $\lim_{c_{H+} \to 0} S(c_{H+}) = \infty$ iar $\lim_{c_{H+} \to 0} S'(c_{H+}) = \infty$

Corolar. Din aceste proprietăți ale funcției protolitice rezultă că ecuația protolitică (1.11) are o rădăcină pozitivă $c_{H_0^+}$ și numai una singură (în figura 1, abscisa punctului I).

§ 5. Calculul concentrației ionilor de hidrogen a soluției

Fie $c_{H_0^+}$ rădăcina ecuației (1.11) ce urmează a fi calculată. Introducem în funcția protolitică (1.11) o valoare $c_{H_i^+}$, care bănuim că este apropiată de c_{H+} a soluției. Fie: $S(c_{H_i^+}) = r_i$. Acest număr r_i să-l numim *rest*. Se pot prezenta trei cazuri (fig. 1)

1. $r_i = 0$, atunci $c_{H_i^+} = c_{H_0^+}$
2. $r_i = r_1 < 0$, atunci $c_{H_i^+} = c_{H_1^+} < c_{H_0^+}$
3. $r_i = r_2 > 0$, atunci $c_{H_i^+} = c_{H_2^+} > c_{H_0^+}$

Să presupunem că s-a prezentat cazul 2: $S\left(c_{H_1^+}\right) = r_1 < 0$; $c_{H_1^+} < c_{H_0^+}$. Vom încerca cu o valoare $c_{H_2^+}$ mai mare, astfel ca: $S\left(c_{H_2^+}\right) = r_2 > 0$; $c_{H_2^+} > c_{H_0^+}$. Rădăcina c_{H^+} se află sigur cuprinsă între $c_{H_1^+}$ și $c_{H_2^+}$; $c_{H_1^+} < c_{H_0^+} < c_{H_2^+}$. Prin încercări succesive, se caută două valori c'_{H^+} și c''_{H^+}, astfel ca: $S\left(c'_{H^+}\right) = r'_1 < 0$, și $S\left(c''_{H^+}\right) = r''_2 > 0$, adică $c'_{H_1^+} < c_{H_0^+} < c''_{H_2^+}$, iar

$$e = \frac{\frac{c''_{H_2^+} - c'_{H_1^+}}{c''_{H_2^+} + c'_{H_1^+}}}{2} \sim \frac{\delta c'_{H^+}}{c_{H_0^+}} \sim 2,3\ \delta\ pH < \varepsilon$$

unde $\delta\, c'_{H_1^+} = c''_{H_2^+} - c'_{H_1^+}$, ε este eroarea relativă a determinărilor experiementale de c_{H^+}, iar e, eroarea relativă a c_{H^+} calculate. Intervalul $\delta\, c'_{H^+}$ trebuie deci să fie micșorat, pînă ce valorile $c'_{H_1^+}$ și $c''_{H_2^+}$, care dau resturi de semne contrare, sînt atît de apropiate, încît $e < \varepsilon$. Rezultatul calculului se dă astfel

$$c_{H_0^+} = \frac{c''_{H2^+} + c'_{H_1^+}}{2} \pm \frac{\delta\, c'_{H^+}}{2}.$$

Într-adevăr, punctul I de abscisă c_{H^+} este depărtat de mijlocul M al segmentului AB, de abscisă

$$\frac{c''_{H_2^+} + c'_{H_1^+}}{2}$$

cu mai puțin de jumătat din lungimea $\delta\, c'_{H^+} = c''_{H_2^+} - c_{H^+}$ a segmentului AB. Dacă se prezintă cazul 3 se încearcă cu o valoare mai mică a c_{H^+}, restul calculului este evident analog.

Exemplu. Fie $c'_{H_1^+} = 3{,}22.10^{-4}$, $c''_{H_2^+} = 3{,}26.10^{-4}$, cu $r'_1 = -0{,}0008$, $r''_2 = +0{,}001$. De unde $c_{H_0^+} = (3{,}24 \pm 0{,}02).10^{-4}$; cu

$$e = \frac{\delta c''_{H^+}}{c_{H_0^+}} \sim \frac{0{,}04.10^{-4}}{3.24.10^{-4}} \sim 0{,}012, \text{ adică } \delta\ pH = 0{,}005.$$

În calculul precedent al c_{H^+} s-a presupus că atît concentrațiile, cît și constantele de disociere sînt exacte. În această ipoteză se putea calcula c_{H^+} oricît de precis, adică c_{H^+} putea fi micșorat oricît de mult. În realitate, aceste mărimi sînt în mod natural afectate de erori, de care trebuie să se țină seama; precizia calculului c_{H^+} este limitată de exactitatea cu care se cunosc mărimile: a, b, K_1, K'_1 și K_{H_2O}

Un calcul corect al c_{H^+} implică calcularea ei la limita preciziei la care se cunosc concentrațiile a și b ale substanțelor, precum și constantele lor de disociere. Aceste mărimi trebuie să le presupunem date cu limitele erorilor respective. De exemplu $a = 0{,}2 \pm 0{,}0002$ sau $K_1 = (3{,}5 \pm 0{,}1).10^{-6}$. Valoarea exactă a lui a este deci cuprinsă într-un interval, ce are marginea inferioară 0,1998, iar marginea superioară 0,2002; valoarea exactă a lui K_1 este de asemenea cuprinsă într-un interval, ce are marginea

inferioară $3{,}4.10^{-6}$ iar marginea superioară $3{,}6.10^{-6}$. Rezultatul calculului c_{H+} va fi bineînțeles tot un interval (Δc_{H+}) în care se găsește valoarea exactă c_{H+}. Pentru calculul marginii inferioare, respectiv superioare, a acestui interval (Δc_{H+}) vom scrie funcția protolitică « majorată », respectiv « micșorată », introducînd valorile extreme corespunzătoare ale mărimilor a,b, K_1, K'_1, K_{H_2O} ce intră în calcul și care măresc, respectiv micșorează funcția.

Într-adevăr (fig. 2) fie G graficul funcției protolitice exacte, adică corespunzătoare valorilor exacte, dar necunoscute, ale lui a, b, K_1, K'_1, K_{H_2O}.

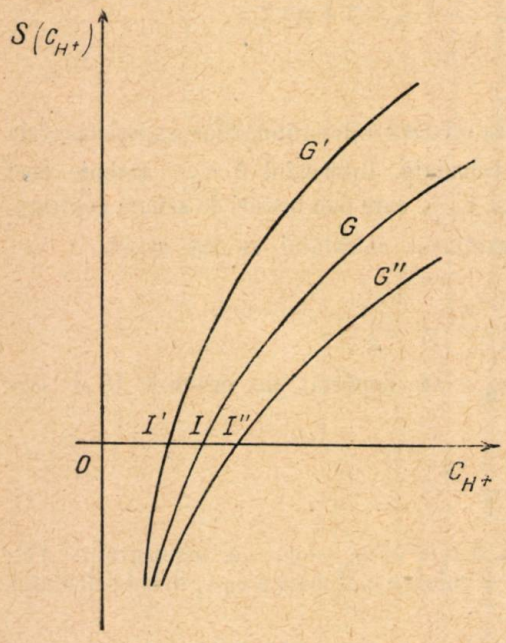


Fig. 2

Fie I_0 punctul de abscisă c^+_{H0}. Introducînd în expresia generală a funcției protolitice acele valori extreme, cunoscute, ale intervalelor mărimilor a, b, K_1, K'_1, K_{H_2O}, care măresc funcția, obținem funcția protolitică majorată; fie G' graficul ei. Punctul I', de abscisă c'_{H+} reprezintă evident marginea inferioară a intervalului (Δc_{H+}). În mod analog, introducînd valorile ce micșorează funcția, obținem funcția protolitică micșorată, al cărei grafic G'' intersectează axa absciselor în punctul I''. marginea superioară a intervalului (Δc_{H+}) de abscisă c''_{H+}. Despre G nu putem spune decît că se află între G' și G''. Prin urmare intervalul (Δc_{H+}) este reprezentat pe figură de segmentul $I'\,II''$ iar

$$\Delta c_{H+} = c''_{H+} - c'_{H+}$$

$$\text{și} \quad c_{H+} \leqslant c^+_{H0} \leqslant c''_{H+}$$

Rămîne să stabilim ce valori extreme trebuie luate pentru fiecare mărime în parte.

Evident că luînd marginea inferioară a lui a și pe cea superioară a lui b, majorăm funcția; luînd marginea superioară a lui a și pe cea inferioară a lui b, micșorăm funcția. Pe de altă parte

$$\frac{\partial S}{\partial K_1} = -\frac{c_{H+}}{(c_{H+} + K_1)_2}\, a < 0\,; \quad \frac{\partial S}{\partial K'_1} = \frac{c_{OH-}}{(c_{OH-} + K'_1)^2}\, b > 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial K_{H_2O}} = -\frac{1}{c_{H+}} - \frac{K'_1 \dfrac{1}{c_{H+}}}{\left(\dfrac{K_{H_2O}}{c_{H+}} + K'_1\right)}\, b < 0.$$

Pentru a obține funcția protolitică majorată, vom lua prin urmare marginile superioare ale lui b și K'_1 și marginile inferioare ale lui a, K_1 și K_{H_2O}. Pentru a obține funcția protolitică micșorată, vom lua prin urmare marginile superioare ale lui

a, K_1 și K_{H_2O} și marginile inferioare ale lui b și K_1'. Calculăm apoi rădăcina c'_{H^+} a funcției protolitice majorată, respectiv c''_{H^+} a funcției protolitice micșorate, sub limitele erorilor de determinare experimentală, așa cum am arătat anterior. Vom obține (fig. 3)

$$c'_{H^+} = \frac{c'_{H_1^+} + c'_{H_2^+}}{2} \pm \frac{\delta c'_{H^+}}{2}; \quad c''_{H^+} = \frac{c''_{H_1} + c''_{H_2}}{2} \pm \frac{\delta c''_{H^+}}{2}$$

Rădăcina $c_{H_0^+}$ va fi evident cuprinsă între valorile extreme c'_{H^+} și c''_{H^+}

$$c_{H_0^+} = \frac{c''_{H_2^+} + c'_{H_1^+}}{2} \pm \frac{c''_{H_2^+} - c'_{H_1^+}}{2}$$

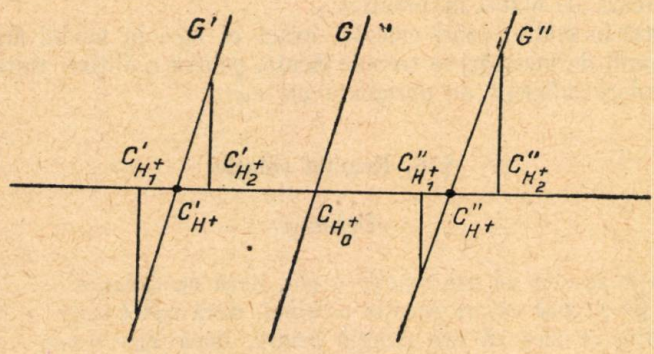


Fig. 3

Diferențele $\delta c'_{H^+} = c'_{H_2^+} - c'_{H_1^+}$ și $\delta c''_{H^+} = c''_{H^+} - c''_{H_1^+}$,

putînd fi micșorate oricît de mult, acest rezultat este practic egal cu

$$c_{H_0^+} = \frac{c'_{H^+} + c''_{H^+}}{2} \pm \frac{\Delta c_{H^+}}{2}.$$

Calculul făcut în acest mod este desigur lung, dar numai astfel se poate obține c_{H^+} la precizia la care se cunosc mărimile ce intră în calcul: constantele de disociere și concentrațiile substanțelor dizolvate. Dacă c_{H^+} găsită experimental nu concordă, în limitele erorilor de determinare experimentală, cu valoarea calculată, în limitele erorilor de calcul, este cert că cel puțin una din premisele de la care s-a pornit, sau una din concentrațiile sau din constantele de disociere (cu limitele lor de erori) nu corespunde realității.

Există numeroase cauze de neconcordanță: erori în stabilirea concentrației substanțelor; impuritatea substanțelor dizolvate sau a solventului; substanțele nu sînt complet dizolvate sau soluția nu este omogenă; valorile constantelor de disociere sînt greșite, nu corespund temperaturii soluției; formare de săruri nedisociate; abateri de la starea ideală; reacții secundare etc. În numeroase cazuri, în care valoarea experimentală a c_{H^+} nu concordă cu cea calculată, din cauzele enumerate, se elimină cea mai mare parte din ele, rămînînd un număr restrîns sau numai una

probabilă. De pildă omogenizarea soluției, purificarea solventului și a substanțelor dizolvate și altele pot fi asigurate rămînînd în special posibilitatea unor reacții secundare sau a abaterilor de la starea ideală.

Confruntarea valorii experimentale cu cea calculată nu poate fi făcută în mod riguros decît pe această cale. Nepotrivirea valorii experimentale cu a celei calculate pe baza formulelor *aproximative* poate eventual să-și aibă originea în aproximațiile de calcul, ceea ce este lipsit de interes. Nepotrivirea valorii experimentale cu a celei calculate în modul corect arătat mai sus, nu-și are originea decît în premisele de la care s-a pornit; de aici se pot trage concluzii interesante cu privire la constituția soluției sau la influența interacțiunilor ionice.

Formulele aproximative cunoscute sînt totuși foarte utile deoarece:

1. Permit calculul suficient de exact al c_{H^+} în anumite limite de concentrații la care se lucrează de obicei în practică.

2. Ușurează în multe cazuri calculul exact al c_{H^+} în modul arătat mai sus, reducînd numărul de încercări ce trebuie făcute, pentru a obține resturi de semne contrare, a valori suficient de apropiate ale c_{H^+}.

§ 6. Reacția soluției

Definiții

1. O soluție se zice că are reacție *acidă*, dacă $c_{H^+} > c_{OH^-}$
2. O soluție se zice că are reacție *alcalină*, dacă $c_{H^+} < c_{OH^-}$
3. O soluție se zice că are reacție *neutră*, dacă $c_{H^+} = c_{OH^-}$

Evident că în primul caz: $c_{H^+} > \sqrt{K_{H_2O}}$, în al doilea caz: $c_{H^+} < \sqrt{K_{H_2O}}$, iar în al treilea caz: $c_{H^+} = \sqrt{K_{H_2O}}$.

Putem stabili reacția soluției, introducînd în funcția protolitică valoarea $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}}$. Fie r' restul care se obține. Din cele ce am stabilit anterior rezultă că (fig. 4, *a*, *b*, *c*)

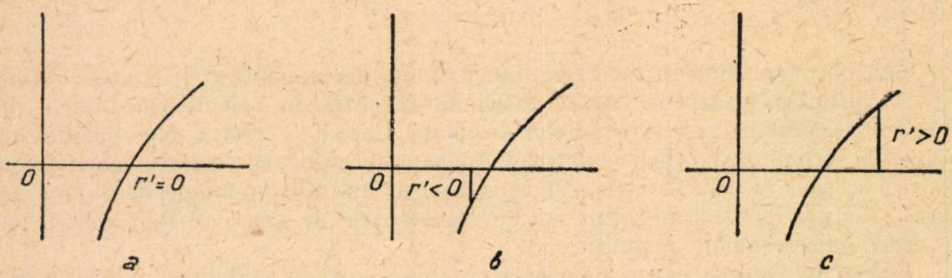


Fig 4

a) Dacă $r' = 0$, $c_{H_0^+} = \sqrt{K_{H_2O}}$, soluția este neutră.
b) Dacă $r' < 0$, $c_{H_0^+} > \sqrt{K_{H_2O}}$, soluția este acidă.
c) Dacă $r' > 0$, $c_{H_0^+} < \sqrt{K_{H_2O}}$, soluția este alcalină.

§ 7. Deducerea formulelor particulare şi aproximative

În cele ce urmează ne propunem să stabilim în mod unitar formulele particulare şi aproximative cunoscute, care permit calculul c_{H^+} a soluţiilor de această compoziţie simplă. După cum reiese din demonstraţie, aceste formule pot fi obţinute particularizînd ecuaţia protolitică (1.11), în modul arătat în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

1	Solventul (apa)	$a=0$	$b=0$	—	—
2	Acid tare	—	$b=0$	$K_1\to\infty$	—
3	Bază tare	$a=0$	—	—	$K'_1\to\infty$
4	Acid slab	—	$b=0$	—	—
5	Bază slabă	$a=0$	—	—	—
6	Sare: acid tare + bază tare	$a=s$	$b=s$	$K_1\to\infty$	$K'_1\to\infty$
7	Sare: acid slab + bază tare	$a=s$	$b=s$	—	$K'_1\to\infty$
8	Sare: acid tare + bază slabă	$a=s$	$b=s$	$K_1\to\infty$	—
9	Sare: acid slab + bază slabă	$a=s$	$b=s$	—	—
10	Soluţie tampon: acid slab + sare (acid slab + bază tare)	$a>b$		—	$K'_1\to\infty$
11	Soluţie tampon: bază slabă + sare (acid tare + bază slabă)	$a<b$		$K_1\to\infty$	—

Prin formule sau ecuaţii aproximate înţelegem acele formule sau ecuaţii care rezultă din ecuaţia (1.11), respectiv din cazurile particulare ale ei, prin *neglijarea* unuia sau a mai multor termeni. Vom nota cu $c_{H^+_0}$ rădăcina ecuaţiei exacte şi cu $\bar{c}_{H^+}$ sau $\bar{\bar{c}}_{H^+}$ rădăcinile ecuaţiilor aproximate.

1. Solventul (Apa)

a) *Ecuaţia protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} = 0 \tag{1.15}$$

ecuaţia de gradul II în c_{H^+}, a cărei rădăcină pozitivă exactă este

$$c_{H^+_0} = \sqrt{K_{H_2O}} \tag{1.16}$$

b). *Funcţia protolitică*

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} \tag{1.17}$$

c) *Reacţia*

Introducînd $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}}$ se obţine un rest nul: $r' = 0$; solventul are reacţie neutră.

2. Acid tare

a) *Ecuaţia protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} - a = 0 \tag{1.18}$$

de unde

$$c_{H^+}^2 - a.c_{H^+} - K_{H_2O} = 0$$

ecuaţie de gradul II, a cărei rădăcină pozitivă exactă este

$$c_{H^+_0} = \frac{a + \sqrt{a^2 + 4\,K_{H_2O}}}{2} \tag{1.18}$$

b) *Funcţia protolitică*

$$S\,(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} - a \tag{1.20}$$

c) *Reacţia*

Introducînd $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}}$ se obţine un rest negativ: $r' = -a$, oricît de mic ar fi a ; soluţia este prin urmare acidă.

d) *Formula aproximativă*

Dacă concentraţia acidului este mai mare de 10^{-4}, iar dacă eroarea de determinare a acesteia este de 0,1%, deci o eroare de $\sim 10^{-7}$ sau chiar mai mult, atunci c_{OH^-}, care este mai mică de 10^{-7} ($K_{H_2O} \sim 10^{-14}$), poate fi riguros neglijată. Ecuaţia protolitică se reduce la

$$c_{H^+} - a = 0$$

prin urmare

$$\overline{c}_{H^+} = a \text{ respectiv } \overline{c}_{OH^-} = \frac{K_{H_2O}}{a} \tag{1.21}$$

În general, dacă introducem în funcţia protolitică (1.20) valoarea $c_{H^+} = a$, se obţine un rest negativ : $r = -\overline{c}_{OH^-}$ (pe care l-am neglijat anterior); valoarea c_{H^+} calculată cu ajutorul formulei (1.21) este prin urmare prea mică: $\overline{c}_{H^+} < c_{H^+_0}$ (§ 5).

3. Baza tare

a) *Ecuația protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} + b = 0 \tag{1.22}$$

de unde

$$c^2_{OH^-} - b.\, c_{OH^-} - K_{H_2O} = 0 \tag{1.23}$$

ecuație de gradul II în c_{OH^-}, a cărei rădăcină pozitivă exactă este

$$c_{OH_0^-} = \frac{b + \sqrt{b^2 + 4\,K_{H_2O}}}{2} \tag{1.24}$$

iar

$$c_{H_0^+} = \frac{K_{H_2O}}{c_{OH^-}} = \frac{2\,K_{H_2O}}{\sqrt{b + b^2 + 4\,K_{H_2O}}}$$

b) *Funcția protolitică*

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} + b \tag{1..25}$$

c) *Reacția*

Introducînd $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}}$ se obține un rest pozitiv $r' = b$, oricît de mic ar fi b; soluția este prin urmare alcalină.

d) *Formula aproximativă*

În mod analog se deduce

$$\bar{c}_{OH^-} = b\ ;\ \bar{c}_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{b} \tag{1.26}$$

iar

$$\bar{c}_{H^+} > c_{H_0^+}\ ;\ \bar{c}_{OH^-} < c_{OH_0^-}$$

4. Acid slab

a) *Ecuația protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1}\, a = 0 \tag{1.27}$$

ecuație de gradul III în raport cu c_{H^+}.

b) *Funcția protolitică*

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1}\, a \tag{1.28}$$

c) *Reacția*

Introducînd $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}}$ se obține un rest negativ

$$r' = -\frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2O}} + K_1}\, a;$$

soluția este prin urmare acidă, oricare ar fi valorile lui a sau K_1.

d) *Formula aproximativă*

Neglijînd c_{OH^-} față de restul termenilor, obținem ecuația aproximată

$$c_{H^+} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1}\, a = 0$$

sau

$$c_{H^+}^2 + K_1 \cdot c_{H^+} - K_1 \cdot a = 0$$

a cărei rădăcină este

$$\bar{c}_{H^+} = \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4K_1 \cdot a}}{2} \tag{1.29}$$

Deoarece s-a neglijat un termen negativ: $r = -c_{OH^-}$, c_{H^+} calculată cu ajutorul formulei (1.29) este prea mică. Cînd acidul este relativ slab, dar destul de concentrat, se poate neglija K_1^2 față de $4K_1 \cdot a$ și K_1 față de radical, obținîndu-se formula simplă

$$\bar{\bar{c}}_{H^+} = \sqrt{4K_1 \cdot a} \tag{1.30}$$

Se poate arăta că

$$\bar{\bar{c}}_{H^+} > \bar{c}_{H^+}$$

5. Baza slabă

a) *Ecuația protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} + \frac{K_1' \cdot}{c_{OH^-} + K_1'} = 0 \tag{1.31}$$

ecuație de gradul III.

b) *Funcția protolitică*

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'}\, b \tag{1.32}$$

c) *Reacția*

Introducînd $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}}$ se obține un rest pozitiv: $r' = \frac{K_1'}{\sqrt{K_{H_2O}} + K_1'}$;

soluția este prin urmare alcalină, oricare ar fi valorile lui b sau K_1'.

d) *Formula aproximativă*

Neglijînd c_{H^+} obținem ecuația aproximativă

$$-c_{OH^-} + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} b = 0$$

sau

$$c_{OH^-}^2 + K_1' \cdot c_{OH^-} - K_1' \cdot b = 0$$

a cărei rădăcină pozitivă este

$$\bar{c}_{OH^-} = \frac{-K_1' + \sqrt{K_1'^2 + 4K_1' \cdot b}}{2}; \quad \bar{c}_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{\bar{c}_{OH^-}} \tag{1.33}$$

Deoarece s-a neglijat un termen pozitiv: $r = \bar{c}_{H^+}$, c_{H^+} calculată cu ajutorul formulei (1.33) este prea mare, adică c_{OH^-} prea mică: $\bar{c}_{OH^-} < \bar{c}_{OH_0^-}$. Ca și mai înainte se deduce și formula mai simplă

$$\bar{c}_{OH^-} = \sqrt{K_1' \cdot b} \tag{1.34}$$

6. Sarea unui acid tare cu o bază tare

a) *Ecuația protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} - s + s = 0$$

care se reduce la

$$c_{H^+} - c_{OH^-} = 0 \tag{1.35}$$

ecuație de gradul II, a cărei rădăcină exactă, ca și în cazul apei pure

$$c_{H_0^+} = \sqrt{K_{H_2O}} \tag{1.36}$$

b) *Funcția protolitică*

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} \tag{1.37}$$

c) *Reacția*

Evident neutră.

7. Sarea unui acid slab cu o bază tare

a) *Ecuația protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1} s + s = 0 \tag{1.38}$$

ecuație de gradul III.

b) *Funcția protolitică*

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1}\, s + s \tag{1.39}$$

c) *Reacția*

Introducînd $c_{H^+} = c_{OH^-} = K_{H_2O}$ se obține un rest pozitiv

$$r' = -\frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2O}} + K_1}\, s + s = s\,\frac{\sqrt{K_{H_2O}}}{\sqrt{K_{H_2O}} + K_1}$$

care este cu atît mai mare, deci soluția cu atît mai alcalină, cu cît K_1 este mai mic, iar s și K_{H_2O} mai mari.

d) *Formula aproximativă*

Neglijînd c_{H^+} se obține ecuația aproximată

$$-c_{OH^-} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1}\, s + s = 0$$

adică

$$s.\, c_{H^+}^2 - K_{H_2O} \cdot c_{H^+} - K_1 \cdot K_{H_2O} = 0$$

avînd rădăcina

$$\bar{c}_{H^+} = \frac{K_{H_2O} + \sqrt{K_{H_2O}^2 + 4s \cdot K_1 \cdot K_{H_2O}}}{2\,s} \tag{1.40}$$

cu

$$\bar{c}_{H^+} > c_{H^+_0}$$

Cînd K_{H_2O} este neglijabil față de $s \cdot K_1$ și față de radical, formula (1.40) se simplifică la cunoscuta formulă

$$\bar{\bar{c}}_{H^+} = \frac{\sqrt{4\,s \cdot K_1 \cdot K_{H_2O}}}{2\,s} = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_{H_2O}}{s}} \tag{1.41}$$

respectiv

$$\bar{\bar{c}}_{OH^-} = \sqrt{\frac{s \cdot K_{H_2O}}{K_1}}$$

Evident că

$$\bar{\bar{c}}_{H^+} < \bar{c}_{H^+};\ \bar{\bar{c}}_{OH^-} > \bar{c}_{OH^-}$$

8. Sarea unui acid tare cu o bază slabă

a) *Ecuația protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} - s + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} s = 0 \tag{1.42}$$

ecuație de gradul III.

b) *Funcția protolitică*

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} - s + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} \tag{1.43}$$

c) *Reacția*

Introducînd $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}}$ se obține un rest negativ:

$r' = -s \dfrac{\sqrt{K_{H_2O}}}{\sqrt{K_{H_2O}} + K_1'}$ care în valoare absolută este cu atît mai mare, deci soluția cu atît mai acidă, cu cît este K_1' mai mică și s și K_{H_2O} mai mari.

d) *Formula aproximativă*

Neglijînd c_{OH^-} se obține ecuația aproximată

$$c_{H^+} - s + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} s = 0$$

adică

$$s \cdot c_{OH^-}^2 - K_{H_2O} \cdot c_{OH^-} - K_1' \cdot K_{H_2O} = 0$$

avînd rădăcina

$$\bar{c}_{OH^-} = \frac{K_{H_2O} + \sqrt{K_{H_2O}^2 + 4s \cdot K_1' \cdot K_{H_2O}}}{2s} \tag{1.44}$$

cu

$$\bar{c}_{OH^-} > c_{OH^-_0}$$

Cînd K_{H_2O} este neglijabil față de $K_1' \cdot s$ și față de radical, formula (1.44) se simplifică la cunoscuta formulă

$$\bar{\bar{c}}_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_1' \cdot K_{H_2O}}{s}} \quad \text{respectiv} \quad \bar{\bar{c}}_{H^+} = \sqrt{\frac{s \cdot K_{H_2O}}{K_1'}} \tag{1.45}$$

iar

$$\bar{\bar{c}}_{OH^-} < \bar{c}_{OH^-} \; ; \; \bar{\bar{c}}_{H^+} > \bar{c}_{H^+} \; .$$

9. Sarea unui acid slab cu o bază slabă

a) *Ecuația protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1} s + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} s = 0 \qquad (1.46)$$

ecuație de gradul IV.

b) *Funcția protolitică*

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1} s + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} s \qquad (1.47)$$

c) *Reacția*

Introducînd $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}}$ se obține

$$r' = -\frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2O}} + K_1} s + \frac{K_1'}{\sqrt{K_{H_2O}} + K_1} s = \frac{\sqrt{K_{H_2O}}\,(K' - K_1)}{(\sqrt{K_{H_2O}} + K_1)\,(\sqrt{K_{H_2O}} + K_1')} s$$

semnul lui r' este deci același cu semnul diferenței $K_1' - K_1'$ Vom scrie : semn. r' = semn. $(K_1' - K_1)$

Discuția

1° $K_1' > K_1$ .... $r' > 0$.... soluție alcalină

2° $K_1' = K_1$ .... $r' = 0$.... soluție neutră

3° $K_1' < K_1$ .... $r' < 0$.... soluție acidă

În cuvinte : soluția sării unui acid slab cu o bază slabă are reacție acidă, cînd acidul este mai tare decît baza (are constanta de disociere mai mare); are reacție neutră, cînd acidul și baza sînt egal de tari și are reacție alcalină, cînd acidul este mai slab decît baza.

d) *Formula aproximativă*

Dacă $K_1 \sim K_1'$ atunci și $c_{H^+} \sim c_{OH^-}$, vom neglija diferența $c_{H^+} - c_{OH^-}$. Se obține ecuația

$$-\frac{K_1}{c_{H^+} + K_1} s + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} s = 0$$

Se reduce s (c_{H^+} a soluției nu depinde de concentrația sării) și se obține cunoscuta formulă

$$\bar{c}_{H^+} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_1}{K_1'}} \; ; \; \bar{c}_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_1'}{K_1}} \qquad (1.48)$$

Sensul în care aproximează formula (1.48) depinde de semnul restului, adică al diferenței

$$r = \bar{c}_{H^+} - \bar{c}_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_1}{K_1'}} - \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_1'}{K_1}}$$

Se verifică ușor că : semn. r = semn. $(K_1 - K_1')$

Discuție :

1° $K_1 > K_1'$ (soluție acidă) . . . $r > 0$ . . . $\bar{c}_{H^+} > c_{H^+_0}$

2° $K_1 = K_1'$ (soluție neutră) . . . $r = 0$ . . . $\bar{c}_{H^+} = c_{H^+_0}$

3° $K_1 < K_1'$ (soluție alcalină) . . . $r < 0$ . . . $\bar{c}_{H^+} < c_{H^+_0}$

În cuvinte : formula (1.48) dă o valoare mai mare a c_{H^+} a soluției, față de valoarea exactă $c_{H_0^+}$, dacă soluția este acidă; dă o valoare mai mică, dacă soluția este alcalină și dă valoarea exactă, numai cînd soluția este neutră.

10. Soluție tampon: acid slab + sarea acidului slab cu o bază tare

Vom nota cu (acid) concentrația acidului slab și cu (sare), concentrația sării aceluiași acid slab cu o bază tare. Aceeași soluție se obține dizolvînd cantitatea a = (acid) + (sare) de acid slab și o cantitate b = (sare) de bază tare. Evident că $a > b$. De unde : (acid) $= a - b$.

a) *Ecuația protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1} a + b = 0 \tag{1.49}$$

ecuație de gradul III.

b) *Funcția protolitică*

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} - \frac{K_1}{c_{H^+} + K_1} a + b \tag{1.50}$$

c) *Reacția*

Introducînd $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}}$ se obține

$$r' = -\frac{K_1}{\sqrt{K_{H_2O}} + K_1} a + b$$

iar

semn. r' = semn. $[b\sqrt{K_{H_2O}} - (a - b)K_1]$. Să notăm: $\frac{\sqrt{K_{H_2O}}}{K_1} = u$

atunci : semn. $r' =$ semn. $[b(u+1) - a]$. Discuție :

$1°\ a < b(u+1) \ldots\ldots\ r' > 0 \ldots\ldots$ soluție alcalină
$2°\ a = b(u+1) \ldots\ldots\ r' = 0 \ldots\ldots$ soluție neutră
$3°\ a > b(u+1) \ldots\ldots\ r' < 0 \ldots\ldots$ soluție acidă

Aceste cazuri fiind toate compatibile și cu condiția inițială $a > b$, se pot obține soluții de această compoziție, atît acide, cît și neutre sau alcaline.

d) *Formula aproximativă*

Neglijînd diferența $c_{H^+} - c_{OH^-}$ obținem ecuația de gradul I

$$-\frac{K_1}{c_{H^+} + K_1} a + b = 0$$

de unde

$$c_{H^+} = K_1 \frac{a-b}{b} = K_1 \frac{(\text{acid})}{(\text{sare})} \tag{1.51}$$

Sensul în care aproximează formula (1.51) depinde de semnul restului

$$r = \bar{c}_{H^+} - c_{OH^-} = K \frac{a-b}{b} - \frac{K_{H_2O}}{K_1} \frac{b}{a-b}$$

Se verifică ușor că: semn. $r =$ semn. $[a - b(u+1)]$.

Discuție:

$1°\ a < b(u+1)$ . . . (soluție alcalină) . . . . $r < 0$ . . . $\bar{c}_{H^+} < c_{H^+_0}$
$2°\ a = b(u+1)$ . . . (soluție neutră) . . . . $r = 0$ . . . $\bar{c}_{H^+} = c_{H^+_0}$
$3°\ a > b(u+1)$ . . . (soluție acidă) . . . . $r > 0$ . . . $\bar{c}_{H^+} > c_{H^+_0}$

În cuvinte: formula (1.51) dă o valoare mai mare a c_{H^+} a soluției față de valoarea exactă $c_{H^+_0}$, dacă soluția este acidă; dă o valoare mai mică, dacă soluția este alcalină și dă valoarea exactă numai cînd soluția este neutră.

11. Soluție tampon: baza slabă + sarea unui acid tare cu acea bază slabă

Fie (bază), concentrația bazei slabe și (sare), concentrația sării aceleiași baze slabe cu un acid tare. Aceeași soluție se obține dizolvînd o cantitate $b =$ (bază) + (sare) de bază și o cantitate $a =$ (sare) de acid tare. Evident că $b > a$. De unde: (bază) $= b - a$.

a) *Ecuația protolitică*

$$c_{H^+} - c_{OH^-} - a + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} b = 0 \tag{1.52}$$

ecuație de gradul III.

b) *Funcția protolitică*

$$S(c_{H^+}) = c_{H^+} - c_{OH^-} - a + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} b \tag{1.53}$$

c) *Reacția*

Se verifică ușor că: semn. r' = semn. $[b - a(v+1)]$ în care $v = \frac{\sqrt{K_{H_2O}}}{K_1'}$.

Discuția ca la punctul 10.

d) *Formula aproximativă*

Dacă neglijăm diferența $c_{H^+} - c_{OH^-}$ obținem ecuația de gradul I

$$-a + \frac{K_1'}{c_{OH^-} + K_1'} b = 0$$

de unde

$$\bar{c}_{OH} = K_1' \frac{b-a}{a} = K_1' \frac{(\text{bază})}{(\text{sare})} \tag{1.54}$$

respectiv

$$\bar{c}_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{K_1'} \frac{a}{b-a} = \frac{K_{H_2O}}{K_1'} \frac{(\text{sare})}{(\text{bază})}$$

În ce privește sensul de aproximare, vezi discuția asemănătoare la punctul 10.

După cum se vede din expunerea precedentă, formulele particulare cunoscute pot să fie obținute în mod unitar din ecuația protolitică (1.11). Neglijînd în ecuația protolitică termenul $-c_{OH^-}$, dacă soluția este acidă, termenul c_{H^+}, dacă soluția este alcalină, sau diferența $c_{H^+} - c_{OH^-}$, dacă soluția este aproape neutră, se obțin cele nouă formule de « primă aproximare »: (1.21), (1.29), (1.44); (1.26), (1.32), (1.40); (1.48), (1.51), (1.54), în care concentrația ionilor de hidrogen a fost notată cu $\bar{c}_{H^+}$. Aceste formule dau corect reacția soluției, iar sensul de aproximare depinde de această reacție astfel:

Dacă $\bar{c}_{H^+} < \bar{c}_{OH^-} \ldots \bar{c}_{H^+} < c_{H^+_0}$; $\bar{c}_{OH^-} > c_{OH^-_0}$ (1.55 a)

Dacă $\bar{c}_{H^+} = \bar{c}_{OH^-} \ldots c_{H^+} = c_{H^+_0}$; $c_{OH^-} = c_{OH^-_0}$ (1.55 b)

Dacă $\bar{c}_{H^+} > c_{OH^-} \ldots c_{H^+} > c_{H^+_0}$; $\bar{c}_{OH^-} < c_{OH^-_0}$ (1.55 c)

Formulele de « a doua aproximare », notate $\bar{\bar{c}}_{H^+}$ se obțin din primele, făcînd unele aproximări suplimentare.

Indicația că se neglijează c_{OH^-}, dacă soluția este acidă ș.a.m.d., trebuie privită ca o regulă care să ne amintească cum se deduc formulele de primă aproximare. Această regulă se reține evident ușor, deoarece se înțelege că în mediu acid, de exemplu, c_{OH^-} este mică și ar putea fi neglijabilă. Subliniem totuși că reacția soluției nu este o condiție *suficientă* ca termenii respectivi să fie riguros neglijabili. Condițiile de aproximare a ecuației protolitice vor fi tratate și ele, în mod mai general, într-o Notă viitoare.

ОБЩЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Сообщение 1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ОДНООСНОВНОЙ КИСЛОТЫ И ОДНОКИСЛОТНОГО ОСНОВАНИЯ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Целью исследования является общая, единая и строгая трактовка проблемы химического равновесия в растворах кислот, оснований и амфотерных соединений (протолитов). В этом предварительном сообщении исследуется частный случай водного раствора, содержащего одноосновную кислоту и однокислотное основание. Дается общее уравнение, из которого легко выводятся хорошо известные частные приближенные формулы.

ÉTUDE GÉNÉRALE DE L'ÉQUILIBRE PROTOLYTIQUE

Note I. L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE DANS LA SOLUTION AQUEUSE D'UN ACIDE MONOBASIQUE ET D'UNE BASE MONOACIDE

(RÉSUMÉ)

Ce travail se propose de traiter d'une manière générale, unitaire et rigoureuse, le problème de l'équilibre chimique dans les solutions d'acides, bases et substances amphotères (protolytes). Dans cette Note, strictement introductive, on étudie le cas particulier des solutions aqueuses formées d'un acide monobasique et d'une base monoacide. On établit l'équation générale et on en déduit simplement les formules particulières et approximatives bien connues.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 1—2, 1955

ACŢIUNEA PROMOTOARE A PLATINEI ASUPRA CATALIZATORULUI DE NICHEL LA AROMATIZAREA UNOR HIDROCARBURI PARAFINICE ŞI CICLOPARAFINICE

DE

I. V. NICOLESCU şi A. POPESCU

În două studii anterioare [1], [2] s-a arătat influenţa suportului asupra activităţi selective a catalizatorilor de aromatizare, în cazul prelucrării hidrocarburilor din fracţiunile medii de ţiţei.

Mulţi cercetători au studiat acţiunea catalitică a catalizatorilor pe bază de Cr_2O_3-Al_2O_3, MoO_3-Al_2O_3 asupra hidrocarburilor parafinice cu 6 şi 7 atomi de carbon, cît şi asupra hidrocarburilor cicloparafinice corespunzătoare. De asemenea s-a studiat dehidrogenarea catalitică a ciclohexanului şi a metilciclohexanului pe catalizator de Ni-Al_2O_3 şi Pt-Al_2O_3 [3].

S-au făcut mai puţine cercetări asupra procesului de dehidrociclizare a parafinelor în prezenţa catalizatorilor pe bază de nichel redus. În general aceste cercetări arată că hidrocarburile n-parafinice se aromatizează cu randamente mici şi se descompun în metan şi alte hidrocarburi gazoase.

N. D. Zelinski şi V. I. Komarevski [4] obţin dintr-o fracţiune de heptan din benzină numai urme de hidrocarburi aromatice, folosind un catalizator de nichel redus la temperatura de 310°C.

R. Brunk şi von Pfaff [5] arată că o benzină cu structură alifatică, în prezenţa catalizatorilor de nichel-alumină (o parte nichel şi o parte Al $(OH)_3$) la temperatura de 500°C dă numai urme de hidrocarburi aromatice. Aceleaşi rezultate le obţin autorii şi la dehidrogenarea ciclohexanului.

V. I. Komarevski şi H. C. Riesz [6] cercetează aromatizarea n-octanului şi n-decanului, pe un catalizator de nichel-alumină (56% Ni — 44 % Al_2O_3), la o viteză volumară sub 0,1 şi la temperatura de 350°C şi arată că se obţine între 2—10 % toluen. Rezultate asemănătoare sînt descrise în literatură şi în ceea ce priveşte aromatizarea hidrocarburilor parafinice cu catalizatorul de platină pe suport de cărbune.

B. A. Kazanski şi A. F. Plate [7] aromatizează di-izobutilul, n-octanul şi di-izoamilul, pe catalizatori de Pt-cărbune cu 26 % Pt, la temperatura de 300—350°C şi viteze volumare mici. Catalizatele obţinute conţin 7—17 % hidrocarburi aromatice.

În altă lucrare B. A. Kazanski, R. L. Siberman şi D. F. Bulanova [8] cercetează aromatizarea n-heptanului şi n-octanului pe catalizatorul de Pt-cărbune (cu 20 % Pt), în următoarele condiţii: temperatura 310°C şi viteza volumara 0,11—0,20. Catalizatele obţinute conţin cantităţi foarte mici de hidrocarburi aromatice (4—5 %). În schimb n-parafinele se izomerizează şi se ciclizează în: trans 1,2 dimetilciclopentan, 3-metil-hexan, 2-metilhexan, 3-etilpentan, etilciclopentan, propilciclopentan, cis-l-metil-2-etilciclopentan etc.

Este interesant faptul că la un regim termic sub 400°C, n-parafinele cu 7 şi 8 atomi de carbon, se ciclizează în prezenţa catalizatorului de Pt, cu formarea hidrocarburilor ciclopentanice alchilate. Aceasta face să se întrevadă faptul că la temperaturi mai ridicate între 480 şi 520° C, aceste hidrocarburi se vor aromatiza în prezenţa acelorași catalizatori, prin mecanismul cunoscut de desfacere de cicluri, izomerizare cu ciclizare în ciclul de 6 atomi de carbon şi dehidrogenare.

De aici se poate deduce că şi hidrocarburile parafinice cu 7 şi 8 atomi de carbon se pot aromatiza, în anumite condiţii, în prezenţa catalizatorilor de platin. Se ştie că în general studiile referitoare la procedeele Platforming [9] de aromatizare, susţin că hidrocarburile n-parafinice intervin foarte puţin în procesul propriu-zis de aromatizare.

În ceea ce priveşte aromatizarea hidrocarburilor cicloxehanice, este unanim recunoscut că aceste hidrocarburi se dehidrogenează în aromate încă de la temperatura de 310°C, în prezenţa catalizatorilor pe bază de Ni sau Pt.

Din literatură rezultă însă că randamentele ce se obţin la temperaturi mai mari ca 350°C sînt reduse, atît cicloxehanul, cît şi metilciclohexanul în prezenţa catalizatorului de Ni descompunîndu-se în hidrocarburi gazoase, cu o importantă pierdere de hidrocarbură iniţială.

Aromatizarea unor fracţiuni separate din benzine de distilaţie primară, pe catalizator de Ni-Al_2O_3 şi Pt-cărbune, au fost studiate de N. D. Zelinski şi J. K. Jureev, la temperaturi de 300—310°C şi la o viteză volumară de 0,17. Se obţin randamente de 7 — 26 % hidrocarburi aromatice, calculate la fracţiunile dezaromatizate.

Prin faptul că se obţin randamente scăzute de hidrocarburi aromatice, înseamnă că în acest proces de aromatizare, intervin în special hidrocarburile cicloxehanice şi nu participă hidrocarburile n-parafinice.

În general, se constată din cercetarea literaturii, că este foarte puţin studiată problema aromatizării hidrocarburilor n-parafinice din benzine, pe catalizatori de Ni-Al_2O_3, la temperaturi mai mari de 450°C. Nu sînt precizate condiţiile procesului şi nici compoziţia catalizatorului, pentru obţinerea unor procente mai ridicate de hidrocarburi aromatice şi a unor randamente acceptabile în catalizat.

De asemenea sînt puţine cercetări şi asupra dehidrogenării cicloxehanului şi metilcicloxehanului, la temperaturi de peste 450°C.

În studiul de faţă ne-am propus să studiem următoarele:

a) influenţa cantităţii de Ni faţă de Al_2O_3 asupra aromatizării hidrocarburilor n-parafinice şi ciclohexanice cu 6 şi 7 atomi de carbon;

b) influenţa temperaturii;

c) rolul activator al cantităţii mici de Pt asupra catalizatorului de Ni-Al_2O_3, în procesul de aromatizare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Ca hidrocarburi am folosit: n-heptan cu $n_D = 1,3840$; $d_{15} = 0,6830$; metil-ciclohexan cu $n_D = 1,4224$; $d_{15} = 0,7685$; h-hexan cu $n_D = 1,3760$, $d_{15} = 0,6050$; cicloxehan cu $n_D = 1,4242$, $d_{15} = 0,7780$.

S-a lucrat la temperaturile de 480°C, 520°C, 560°C, și la o viteză volumară constantă de 0,2.

Experiențele s-au efectuat într-un reactor metalic, cu baie de plumb și încălzire electrică și cu vaporizator încălzit electric la 400°C.

În reactor s-au introdus 70—100 g catalizator pastilat. Majoritatea determinărilor au fost făcute cu n-heptan, fiind hidrocarbura caracteristică procesului de aromatizare. Produsul catalizat s-a obținut prin răcirea cu apă a vaporilor din reactor, fără să se facă o răcire adîncă a gazelor, de aceea valorile indicate în tablourile nr. 2, 3 și 4, referitoare la randamentul în catalizat, trebuie considerate ca valori minimale.

Temperatura de lucru s-a determinat cu ajutorul unui pirometru cu termocuplu de Ni-NiCr, care se introduce la jumătatea stratului de catalizator.

Catalizatori. S-au preparat mai multe tipuri de catalizatori, variind raportul în greutate dintre Ni și Al_2O_3, după cum rezultă din tabloul nr. 1. Primul tip conține cantitatea cea mai mare de Ni, de 36,6 % corespunzătoare combinației spinelice $NiO - Al_2O_3$. Am considerat că această formă spinelică inițială oferă o anumită organizare geometrică a catalizatorului final, printr-o repartiție uniformă a particulelor de Ni în masa suportului.

Celelalte două tipuri de catalizatori se obțin prin adăugarea a 4 și 9 părți de Al_2O_3 la proporția spinelică, rezultînd formulele catalizatorilor nereduși: $NiO - Al_2O_3.4Al_2O_3$ și $NiO - Al_2O_3.9Al_2O_3$.

Catalizatorii s-au preparat prin îmbibarea aluminei coloidale activate, cu azotat de nichel. După uscare și calcinare la 350°, catalizatorii au fost reduși în curent de hidrogen la 450°C timp de 8—10 ore. Rezultă catalizatorii: $Ni - Al_2O_3$; $Ni - 5\ Al_2O_3$ și $Ni - 10\ Al_2O_3$.

Catalizatorul $Ni - Al_2O_3$ (cu procentul cel mai mare de Ni) și $Ni - 10\ Al_2O_3$ (cu procentul cel mai mic de Ni) au fost activați cu 0,2 % Pt, prin îmbibare cu cantitatea corespunzătoare de acid cloroplatinic introdus în soluția de azotat de nichel.

Tabloul nr. 1

Tipuri de catalizatori

Nr. crt.	Catalizator	Ni %	$\frac{Ni}{Al_2O_3}$ g	$\frac{Ni}{Al_2O_3}$ % moli	Pt %	$\frac{Pt}{Ni}$ g	$\frac{Pt}{Ni}$ % moli
1	$Ni-Al_2O_3$	36,60	0,58	0,33	—	—	—
2	$Ni-5Al_2O_3$	10,36	0,11	0,067	—	—	—
3	$Ni-10Al_2O_3$	5,46	0,06	0,032	—	—	—
4	$Ni-Al_2O_3-Pt$	36,31	0,572	0,33	0,2	0,055	0,018
5	$Ni-10Al_2O_3-Pt$	5,44	0,056	0,032	0,2	0,036	0,121
6	Al_2O_3-Pt	—	—	—	0,2	—	—

În reactor s-au introdus catalizatorii presaţi în granule de 4—5 mm. Concentraţia în aromate s-a determinat cu ajutorul indicelui de refracţie. În cursul lucrării s-a urmărit şi durata ciclului de reacţie prin determinarea curbei de activitate a catalizatorului. Activitatea catalizatorilor a fost determinată şi în funcţie de valoarea raportului Pt/Ni (în greutate şi în procente molare), care creşte cu cît scade procentul de nichel în catalizator. Cifra de activitate a catalizatorului s-a determinat din relaţia: $\frac{a \times r}{100}$, unde a reprezintă % aromate în catalizat şi r randamentul în volume de catalizat faţă de materia primă.

Tabloul nr. 2

Temperatura: 480°C; hidrocarbura: n-heptan

Nr. crt.	Catalizator	Catalizat			Cifră de activitate
		Randament %	n_D^{29}	Hidrocarburi aromatice %	
1	Ni-Al_1O_3	80	1,4000	11	8,8
2	Ni-5Al_2O_3	85	1,3960	7	6,0
3	Ni-10Al_2O_3	92	1,3870	2	1,8
4	Ni-Al_2O_3Pt	80	1,4015	14	11,2
5	Ni-10Al_2O_3Pt	82	1,4020	20	16,4

Tabloul nr. 3

Temperatura: 520°C; hidrocarbura: n-heptan

Nr. crt.	Catalizator	Catalizat			Cifră de activitate
		Randament %	n_D^{20}	Hidrocarburi aromatice %	
1	Ni-Al_2O_3	75	1,4040	17	12,7
2	Ni-5Al_2O_3	80	1,4000	11	8,8
3	Ni-10Al_2O_3	90	1,3970	7	6,3
4	Ni-Al_2O_3-Pt	68	1,4150	28	19
5	Ni-10Al_2O_3-Pt	66	1,4262	40	26,4

Tabloul nr. 4

Temperatura: 560°C; hidrocarbura: n-heptan

Nr. crt.	Catalizator	Catalizat			Cifră de activitate
		Randament %	n_D^{20}	Hidrocarburi aromatice %	
1	Ni-Al_2O_3	60	1,4205	33,0	19,8
2	Ni-5Al_2O_3	58	1,4140	27,0	15,6
3	Ni-10Al_2O_3	60	1,4130	26,0	15,6
4	Ni-Al_2O_3-Pt	47	1,4415	52,0	24,4
5	Ni-10Al_2O_3-Pt	50	1,4370	47,0	23,5

Activitatea catalizatorilor în procesul de aromatizare. În tablourile nr. 2, 3 şi 4 s-au trecut rezultatele obţinute cu catalizatorii indicaţi asupra aromatizării n-heptanului, în raport cu variaţia temperaturii de regim (480°C, 520°C şi 560°C), cu procentul de Ni faţă de Al_2O_3 precum şi influenţa promotorului.

În tabloul nr. 5 se indică influența temperaturii asupra dehidrogenării metilcicloxehanului, și a cicloxehanului, în prezența catalizatorilor de nichel cu și fără promotor de Pt, la aceeași viteză volumară de 0,2. De asemenea s-au trecut și rezultatele aromatizării a două amestecuri cu hidrocarburi n-parafinice și ciclohexanice

Tabloul nr. 5

Influența temperaturii asupra deshidrogenării în prezența catalizatorilor

Nr. crt.	Catalizator	Hidrocarbură	Temp. °C	Catalizat			Cifra de activitate
				Randament %	n_D^{20}	aromate %	
1	$Ni\text{-}Al_2O_3$	Ciclohexan	460	88	1,4250	2	1,7
2	$Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}Pt$	Ciclohexan	460	84	1,4316	14	11,7
3	$Ni\text{-}10Al_2O_3\text{-}Pt$	Ciclohexan	460	65	1,4524	44	28,6
4	$Ni\text{-}Al_2O_3$	Metilciclohexan	520	65	1,4259	7	4,5
5	$Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}Pt$	»	520	70	1,4430	35	24,5
6	$Ni\text{-}10Al_2O_3\text{-}$ Pt	»	520	63	1,4927	94	59,2
7	$Ni-10Al_2O_3\text{-}Pt$	50% heptan + 50% metilciclohexan	520	76	1,4520	54	41,0
8	$Ni-10Al_2O_3\text{-}Pt$	50% hexan + 50% ciclohexan	520	70	1,4650	58	40,6

Pentru a verifica acțiunea promotoare a cantităților mici de platină asupra catalizatorilor de Ni-alumină, cît și acțiunea acestor catalizatori micști asupra dehidrociclizării hidrocarburilor n-parafinice, s-a încercat și un catalizator de Al_2O_3-Pt, cu numai 0,2 % Pt, fără nichel.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabloul nr. 6. Viteza volumară a fost tot de 0,2 și temperatura de 520°C.

Tabloul nr. 6

Nr. crt.	Catalizator	Catalizate			Cifra de activitate	Hidrocarbură
		Randament %	n_D^{20}	Hidrocarburi aromatice %		
1	$Al_2O_3-Pt(0,2\%)$	78	1,3990	8,0	6,24	n-heptan
2	»	82	1,4243	3,0	2,46	Metilciclohexan

Se observă că acest catalizator format din alumină activată și 0,2 % Pt, fără nichel, nu are o acțiune practică de aromatizare.

Interpretarea rezultatelor experimentale. Pe baza rezultatelor obținute s-au întocmit diagramele din figurile 1, 2, 3 și 4 asupra aromatizării n-heptanului. În figura 1 se constată variația conținutului în hidrocarburi aromatice, în funcție de temperatură.

Pentru toți catalizatorii studiați, creșterea temperaturii mărește procentul de hidrocarburi aromatice din catalizat. Pentru catalizatorii fără promotor de platin, conținutul în hidrocarburi aromatice crește de la 11 % pentru temperatura de 480°C

la 26 % pentru temperatura de 560°C. În cazul catalizatorilor care conţin 0,2 % Pt se obţin la aromatizarea n-heptanului, catalizate cu 40 % hidrocarburi aromatice la temperatura de 520°C şi cu 52 % aromate pentru temperatura de 560°C.

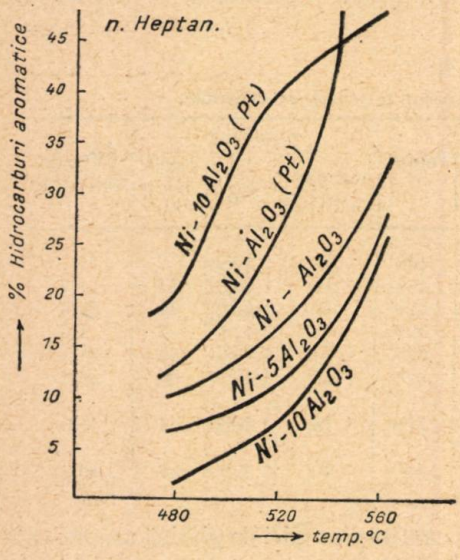


Fig. 1

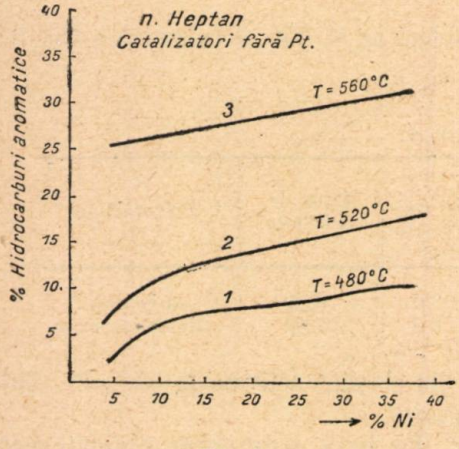


Fig. 2

Cifra de activitate maximă pentru catalizatorii fără promotor este de 19,8 la temperatura de 560°C, iar pentru catalizatorii cu promotor de platin, cifra de activitate maximă este de 26,4 la temperatura de 520°C.

Acesta este şi rezultatul cel mai interesant care s-a obţinut.

Se constată o puternică influenţă exercitată de promotor, cantităţi mici de platin, asupra aromatizării n-heptanului pentru temperatura de 520°C. De exemplu, catalizatul obţinut cu catalizator fără promotor conţine un maximum de 17% hidrocarburi aromatice, iar cu catalizatorul Ni-10Al_2O_3-Pt procentul de hidrocarburi aromatice creşte la 40 %.

Un fapt nou în acest domeniu este următorul: pentru catalizatorii de nichel-alumină la o temperatură constantă, conţinutul în hidrocarburi aromatice, precum şi cifra de activitate, creşte odată cu creşterea procentului de nichel în catalizator, sau cu creşterea raportului Ni-Al_2O_3 (fig. 2 şi 4 şi tabloul nr. 7).

În schimb pentru aceiaşi catalizatori, dar care conţin şi 0,2 % Pt, procesul decurge invers. Conţinutul de hidrocarburi aromatice din catalizat, cît şi cifra de activitate scade cu cît creşte procentul de Ni în catalizator (fig. 3 şi 4).

Credem că acest fenomen se datoreşte faptului că pe măsură ce scade procentul de Ni în catalizator, creşte valoarea raportului Pt/Ni de la 0,0055 la 0,036 (tabloul nr. 1) şi această valoare determină condiţia optimă de aromatizare a n-heptanului.

Influenţa acestui raport este totatît de evidentă şi în cazul dehidrogenării metilciclohexanului (tabloul nr.5), cînd se obţin catalizate cu 35 % hidrocarburi aromatice la valoarea raportului Pt/Ni de 0,0055 şi de 94 % hidrocarburi aromatice la o valoare a rapotului Pt/Ni de 0,036.

Tabloul nr. 7

Temperatura: 520°C; hidrocarbură: n-heptan

Nr. crt.	Catalizator	Ni %	$\frac{Ni}{Al_2O_3}$ g	$\frac{Pt}{Ni}$ g	Hidrocarburi aromatice %	Cifra de activitate
1	$Ni\text{-}Al_2O_3$	36,60	0,580	—	17	12,7
2	$Ni\text{-}5Al_2O_3$	10,36	0,110	—	11	8,8
3	$Ni\text{-}10Al_2O_3$	5,46	0,060	—	7	6,3
4	$Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}Pt$	36,31	0,572	0,0055	28	19,0
5	$Ni\text{-}10Al_2O_3\text{-}Pt$	5,44	0,056	0,0360	40	26,4

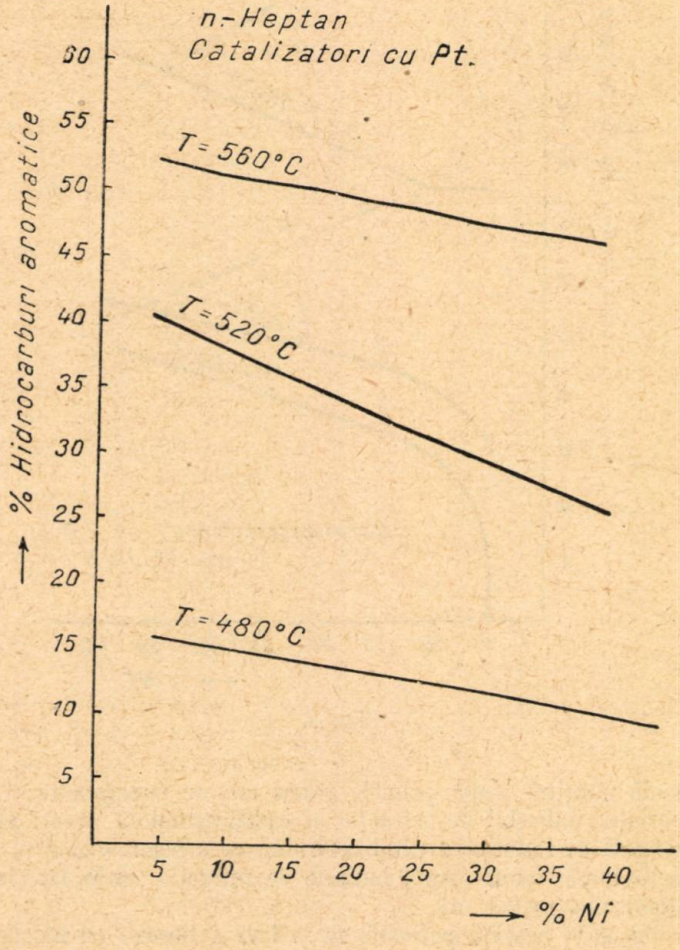


Fig. 3

Durata ciclului de reacţie în cazul catalizatorului Ni-10Al_2O_3-Pt pentru temperatura de 520°C este mai mare de 6 ore. După acest interval de timp, acţiunea catalizatorului nu scade sub valoarea iniţială. Din acest punct de vedere, catalizatorul preparat este superior catalizatorului MoO_2-Al_2O_3, în regim de presiune atmosferică; în cazul catalizatorului de Mo conţinutul în hidrocarburi aromatice al catalizatului

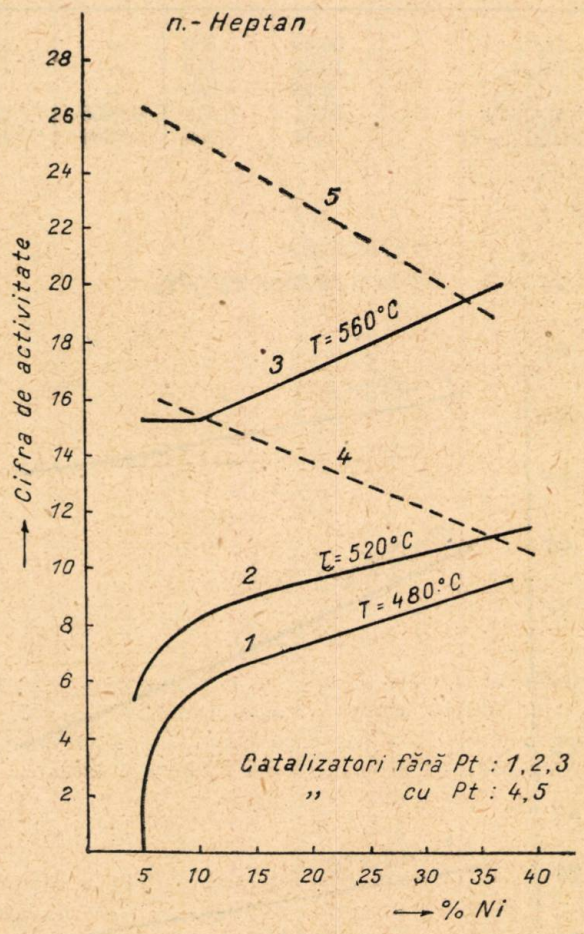


Fig. 4

începe să scadă simţitor după primele patru ore de funcţionare. Din figura 5, care arată variaţia indicelui de refracţie al catalizatului în raport cu timpul, se observă o perioadă de inducţie a catalizatorului, cu atingerea unui maxim al indicelui de refracţie după trei ore. Apoi indicele de refracţie scade, fără însă să atingă valoarea iniţială din prima oră.

Este posibil ca în această perioadă să se facă saturarea cu hidrogen a catalizatorului, deoarece noi nu am lucrat sub presiune de hidrogen.

Rezultatele obținute cu amestecurile de hidrocarburi parafinice și cicloxehanice (tabloul nr. 5) cînd se obțin catalizate cu 54 și 58 % hidrocarburi aromatice și cu o cifră de activitate de 40 și 41, prezintă interes din punct de vedere practic.

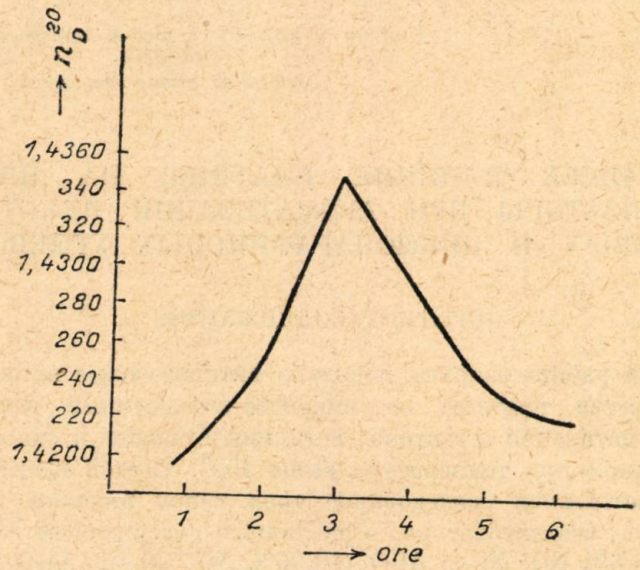


Fig. 5

CONCLUZII

În cadrul acestei lucrări s-a arătat pentru prima dată influența promotoare a unei cantități mici de platină, asupra catalizatorului de nichel-alumină, în procesul de aromatizare a n- heptanului, a metilciclohexanului și a amestecurilor de n-hexan și ciclohexan la temperaturi mai mari ca 450°C. Pentru aceasta s-au studiat comparativ trei tipuri de catalizatori de nichel-alumină, cu diverse procente de Ni fără promotor și anume: Ni-Al_2O_3 cu 36,6 % Ni; Ni-5Al_2O_3 cu 10,36 % Ni și Ni-10Al_2O_3 cu 5,46 % Ni.

Condițiile cele mai bune de aromatizare s-au stabilit la temperatura de 520°C și viteza volumară 0,2; cu catalizatorul Ni-10Al_2O_3-Pt cu un procent de 5,44 % Ni și 0,2 %Pt, se obține din n-heptan un catalizat cu 40 % hidrocarburi aromatice și cu un randament de 66 %, aceasta la presiunea atmosferică.

Metilciclohexanul dă un catalizat de 94 % aromate, iar dintr-un amestec de 50 % n-heptan și 50 % metil-ciclohexan, se obține 76 % catalizat ce conține 54 % hidrocarburi aromatice, la presiunea atmosferică. Ciclul de reacție este mai mare de 6 ore.

Rezultă că în procesul de aromatizare al fracțiunii cu 6 și 7 atomi de carbon din benzinele de distilație primară, la temperaturi de 500—520°C, în prezența catalizatorilor de nichel-alumină, activați cu cantități mici de platină, intervin în mod practic și hidrocarburile n-parafinice corespunzătoare.

Acţiunea reciprocă dintre Ni şi Pt, în proporţiile menţionate la un raport Pt/Ni de minimum 0,036, se manifestă şi prin schimbarea direcţiei procesului; conţinutul de aromate care se formează scade cu creşterea procentului de Ni în masa catalizatorului, invers decît în cazul catalizatorilor de Ni fără promotor (fig. 2 şi 3).

Unitatea de cercetări chimice a Academiei R.P.R.
Bucureşti
Sectorul de chimie tehnologică

АКТИВИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ПЛАТИНЫ НА НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРИ АРОМАТИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПАРАФИНОВЫХ И ЦИКЛОПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В данной работе впервые показано активирующее влияние небольшого количества платины на никелево-глиноземный катализатор в процессе ароматизации *n*-гептана, метилциклогексана и смесей *n*-гексана с циклогексаном при температуре выше 450°. С этой целью было проведено сравнительное исследование трех типов никелево-глиноземных катализаторов, без активатора, с различным содержанием Ni, а именно: Ni—Al_2O_3 (36,6% Ni); Ni—5 Al_2O_3 (10,36% Ni); Ni—10 Al_2O_3 (5,46% Ni).

Было установлено, что наилучшими условиями для ароматизации являются температура 520° и объемная скорость 0,2; при катализаторе Ni—10 Al_2O_3 с содержанием 5,44% Ni и 0,2% Pt, из *n*-гептана получается продукт с 40% ароматических углеводородов с выходом 66% при атмосферном давлении.

Метилциклогексан дает продукт с содержанием 94% ароматических углеводородов, а из смеси 50% *n*-гептана и 50% метилциклогексана получаются 76% продукта катализа при атмосферном давлении, содержащего 54% ароматических углеводородов. Продолжительность цикла реакции больше шести часов.

Таким образом в процессе ароматизации фракций C_6 и C_7 из бензина прямой перегонки, при температуре 500—520°, в присутствии никелево-глиноземных катализаторов, активированных небольшим количеством платины, практически захватываются и соответствующие *n*-парафиновые углеводороды.

Взаимодействие между Ni и Pt, при указанном отношении Pt/Ni не ниже 0,036, проявляется кроме того и в изменении направления процесса; содержание образующихся ароматических углеводородов уменьшается с увеличением процента Ni в массе катализатора, то есть обратно тому, что происходит в случае Ni катализаторов без активатора.

ACTION PROMOTRICE DU PLATINE SUR LE CATALYSEUR NICKEL DANS LES PROCESSUS D'AROMATISATION DE CERTAINS HYDROCARBURES PARAFFINIQUES ET CYCLOPARAFFINIQUES

(RÉSUMÉ)

On a démontré pour la première fois dans ce Mémoire, l'influence promotrice d'une petite quantité de platine sur le catalyseur $Ni\text{-}Al_2O_3$ dans le processus d'aromatisation du n-heptane, du méthylcylohexane et sur le mélange de n-hexane et cyclohexane, à une température supérieure à 450°C. On a étudié comparativement trois types de catalyseurs $Ni\text{-}Al_2O_3$ ayant différents pourcentages de Ni sans promoteurs:

$Ni\text{-}Al_2O_3$ (36,6 %Ni); $Ni\text{-}5Al_2O_3$ (10,36 % Ni);
$Ni\text{-}10Al_2O_3$ (5,46 % Ni).

On a établi que les meilleures conditions pour l'aromatisation sont: une température de 520°C et une vitesse en volumes de 0,2; avec le catalyseur $Ni\text{-}10Al_2O_3$ (Pt), ayant un pourcentage de 5,44 % Ni et 0,2 Pt, on obtient à partir de n-heptane un produit catalysé ayant 40 % d'hydrocarbures aromatiques, à la pression atmosphérique, ce qui revient à un rendement de 66 %.

Le méthylcylohexane donne un produit catalysé, ayant 94 % d'hydrocarbures aromatiques; si l'on part d'un mélange de 50 % de n-heptane et 50 % de méthylcyclohexane, on obtient 76 % du produit catalysé à la pression normale, qui contient 54 % d'hydrocarbures aromatiques. Le cycle de réaction est, dans ce cas, d'environ 6 heures.

De ce qui précède, il résulte que, dans le processus d'aromatisation de la fraction C_6 et C_7 de benzine de distillation primaire, à la température de 500—520°C, en présence du catalyseur $Ni\text{-}Al_2O_3$ activé avec de petites quantités de platine, les hydrocarbures n-paraffiniques correspondants jouent pratiquement un certain rôle.

L'action réciproque entre le Ni et le Pt, dans les proportions mentionnées dans un rapport platine/nickel de minimum 0,036 %, se manifeste en même temps par le changement du comportement du processus: la proportion d'hydrocarbures aromatiques qui se forme, diminue avec l'accroissement du pourcentage en Ni dans la masse du catalyseur, à l'encontre de ce qui a lieu dans le cas du catalyseur du Ni sans promoteur.

BIBLIOGRAFIE

1. I. V. Nicolescu şi A. Modestinu, Lucrările Sesiunii generale ştiinţifice din 2—12 iunie 1950. Ed. Acad. R.P.R., Bucureşti, 1951, p. 226.
2. I. V. Nicolescu şi A. Popescu, Studii şi cercetări de Chimie, nr. 3—4, 1954 (sub tipar).
3. A. F. Plate, *Kataliciskaia aromatizaţia parafinovîh uglevodorodov*. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscova, 1948.

4. N. D. Zelinski u. V. I. Komarevski, Ber., 1924, vol. 57, p. 667.
5. R. Brunk u. von Pfaff, Ber., 1923, vol. 56, p. 2463.
6. V. I. Komarevski u. H. C. Riesz, J. An. Chem. Soc., 1939, vol. 61, p. 2524.
7. B. A. Kazanski u. A. F. Plate, Ber., 1936, vol. 69, p. 1862.
8. B. A. Kazanski, A. Z. Siberman i D. F. Bulanova, DAN, 1954, t. 95, nr. 1, p. 77.
9. * * * World Petrol, 1953, vol. 24, nr. 7, p. 30.
10. * * * Oil and Gaz J., 1953, vol. 51, nr. 38, p. 81.

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

N O T Ă

In articolul apărut în numărul precedent al revistei sub titlul *Prepararea permutiților anorganici din materii prime indigene* de M. Dima, El. Diaconescu, A. Carpov și E. Șerban la nota de la sfîrșit, se va citi în loc de Filiala Cluj, Filiala Iași.

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POŞTALE,
PRIN FACTORII POŞTALI ŞI DIFUZORII VOLUNTARI
DIN ÎNTREPRINDERI ŞI INSTITUŢII

1004

KAT

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

Institut de ... chimică

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

3-4

ANUL III

IULIE — DECEMBRIE 1955

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

Országos Mészeti
Könyvtár
TULAJDONA

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

3-4

ANUL III

IULIE—DECEMBRIE 1955

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

Academician C. D. NENIȚESCU, redactor responsabil;

Academician G. SPACU ; Academician R. CERNĂTESCU;
Academician I. MURGULESCU ; Academician R. RIPAN;
C. N. IONESCU, membru corespondent al Academiei R.P.R.;
E. ANGELESCU, membru corespondent al Academiei R.P.R.;
C. DRĂGULESCU, membru corespondent al Academiei R.P.R.;
C. V. GHEORGHIU, membru corespondent al Academiei R.P.R.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

Tomul III, nr. 3—4 Iulie—decembrie 1955

SUMAR

Pag.

GHEORGHE SPACU 155

G. SPACU şi EL. ANTONESCU, O nouă metodă rapidă şi precisă de dozare gravimetrică a cuprului 161

G. SPACU şi M. SCHIAU, O nouă metodă rapidă şi precisă pentru dozarea cobaltului în prezenţă de fier şi aluminiu, precum şi dozarea simultană a cobaltului şi nichelului în prezenţa fierului şi aluminiului 167

G. SPACU şi FLORICA POPEA, O nouă metodă gravimetrică precisă şi rapidă pentru dozarea bismutului 175

I. TĂNĂSESCU, M. IONESCU şi V. FĂRCĂŞAN, Contribuţii la sintezele atebrinei şi plasmochinei 183

P. SPACU, P. VOICHESCU şi A. OVANESIAN, Produse importante rezultate prin acţiunea clorului asupra unor silicaţi. Prepararea tetraclorurii de siliciu din diatomit 195

P. SPACU şi G. HLEVCA, O nouă metodă rapidă pentru dozarea gravimetrică a taliului.... 203

V. CERCHEZ şi G. NEGOESCU, Reducerea tensiunii interfaciale apă-ţiţei..... 209

S. N. LUNGU şi D. POPESCU-HAŞ, Mase ceramice obţinute prin cristalizarea topiturilor de silicaţi 225

DESPINA PIRTEA, ECATERINA BUZATU şi SUZANA ZELIG, O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea rapidă a cuprului..... 233

DESPINA PIRTEA, GH. DUMITRESCU şi N. MELENCU, Metode noi gravimetrice pentru dozarea rapidă a elementelor nichel, cobalt şi cadmiu 237

GHEORGHE CIUHANDU, O nouă metodă colorimetrică de dozare a oxidului de carbon în aer 243

I. DRIMUŞ, I. IONESCU şi R. STOICA, Uleiul de ricin deshidratat (Ridesol)..... 253

I. DRIMUŞ, M. KLANG şi I. MANASE, Contribuţii la studiul compoziţiei unor produse neutre de la oxidarea parafinei..... 265

DIMITRIE A. ISĂCESCU şi VICTORIA URSU, Mase plastice pe bază de furfurol şi derivaţi. II. Studii asupra răşinii furfurol-fenolice. Sinteza răşinii furfurol-fenolice cu exces de furfurol 275

DIMITRIE A. ISĂCESCU şi NIUMA GOLDENBERG, Mase plastice pe bază de furfurol şi derivaţi. III. Influenţa condiţiilor tehnologice de obţinere a prafurilor de presare cu răşină furfurol-fenolică, asupra capacităţii de curgere 281

GHEORGHE CIUHANDU şi ADALBERT DEWALD, Dozarea rapidă a sulfului în fonte pe cale fotocolorimetrică..... 293

DAN C. COSTESCU, M. MATEESCU şi N. OPRESCU, Studii în seria acetatului de polivinil. Polimeri inferiori de acetat de vinil, prin polimerizare în suspensie apoasă..... 301

DAN C. COSTESCU, M. MATEESCU şi N. OPRESCU, Studii în seria acetatului de polivinil. Sinteza formalilor polivinilici, în mediu de acid clorhidric 313

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ÉTUDES ET RECHERCHES DE CHIMIE

Tome III, nos 3—4 Juillet—décembre 1955

SOMMAIRE

Page

GHEORGHE SPACU 155

G. SPACU et EL. ANTONESCU, Une nouvelle méthode, rapide et précise, de dosage gravimétrique du cuivre 161

G. SPACU et M. SCHIAU, Une nouvelle méthode, rapide et précise, de dosage du cobalt, en présence du fer et de l'aluminium, et de dosage simultané du cobalt et du nickel, en présence du fer et de l'aluminium 167

G. SPACU et FLORICA POPEA, Une nouvelle méthode, précise et expéditive, de dosage gravimétrique du bismuth 175

I. TĂNĂSESCU, M. IONESCU et V. FĂRCĂȘAN, Contribution aux synthèses de l'atébrine et de la plasmoquine 183

P. SPACU, P. VOICHESCU et A. OVANESIAN, Produits importants résultant de l'action du chlore sur certains silicates. La préparation du tétrachlorure de silicium à partir de la diatomite 195

P. SPACU et G. HLEVCA, Une nouvelle méthode rapide de détermination gravimétrique du thallium 203

V. CERCHEZ et G. NEGOESCU, Réduction de la tension faciale eau-pétrole brut 209

S. N. LUNGU et D. POPESCU-HAȘ, Masses céramiques obtenues par cristallisation des silicates en fusion 225

DESPINA PIRTEA, ECATERINA BUZATU et SUZANA ZELIG, Une nouvelle méthode gravimétrique pour le dosage rapide du cuivre 233

DESPINA PIRTEA, GH. DUMITRESCU et N. MELENCU, Nouvelles méthodes gravimétriques pour le dosage rapide des éléments nickel, cobalt et cadmium 237

GHEORGHE CIUHANDU, Une nouvelle méthode colorimétrique de dosage de l'oxyde de carbone de l'air 243

I. DRIMUȘ, I. IONESCU et R. STOICA, L'huile de ricin déshydratée (Ridesol) 253

I. DRIMUȘ, M. KLANG et I. MANASE, Contribution à l'étude de la composition de certains produits neutres résultant de l'oxydation de la paraffine 265

DIMITRIE A. ISĂCESCU et VICTORIA URSU, Matières plastiques à base de furfural et de ses dérivés. II. Etudes sur la résine furfural-phénolique. Synthèse de la résine furfural-phénolique à excès de furfural 275

DIMITRIE A. ISĂCESCU et NIUMA GOLDENBERG, Matières plastiques à base de furfural et de ses dérivés. III. L'influence sur la fluidité des conditions technologiques d'obtention des poudres de pressage à résine furfural-phénolique 281

GHEORGHE CIUHANDU et ADALBERT DEWALD, Dosage rapide, par voie photocolorimétrique, du soufre contenu dans la fonte 293

DAN C. COSTESCU, M. MATEESCU et N. OPRESCU, Etudes portant sur la série de l'acétate de polyvinyle. Polymères inférieurs d'acétate de vinyle obtenus par polymérisation en suspension aqueuse 301

DAN C. COSTESCU, M. MATEESCU et N. OPRESCU, Etudes portant sur la série de l'acétate de polyvinyle. Synthèse des formals polyvinyliques en milieu d'acide chlorhydrique 313

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Том III, № 3—4 Июль—декабрь 1955

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ГЕОРГЕ СПАКУ 155

Г. СПАКУ и Е. АНТОНЕСКУ, Новый быстрый и точный метод гравиметрического определения меди 161

Г. СПАКУ и М. СКИАУ, Новый быстрый и точный метод количественного определения кобальта в присутствии железа и алюминия и одновременного количественного определения кобальта и никеля в присутствии железа и алюминия 167

Г. СПАКУ и Ф. ПОПЯ, Новый точный и быстрый метод гравиметрического количественного определения висмута 175

И. ТЭНЭСЕСКУ, И. ИОНЕСКУ и В. ФЭРКЭШАН, К вопросу о синтезе атебрина и плазмохина 183

П. СПАКУ, П. ВОИКЕСКУ и А. ОВАНЕСИАН, Важные продукты, получаемые при действии хлора на некоторые силикаты. Приготовление четыреххлористого кремния из диатомита 195

П. СПАКУ и Г. ХЛЕВКА, Новый быстрый метод гравиметрического определения таллия 203

В. ЧЕРКЕЗ и Г. НЕГОЕСКУ, Снижение напряжения на поверхности раздела вода — нефть 209

С. Н. ЛУНГУ и Д. ПОПЕСКУ-ХАШ, Керамические массы, получаемые кристаллизацией сплавленных силикатов 225

Д. ПИРТЯ, Е. БУЗАТУ и С. ЗЕЛИГ, Новый гравиметрический метод быстрого определения меди 233

Д. ПИРТЯ, Г. ДУМИТРЕСКУ и Н. МЕЛЕНКУ, Новые быстрые гравиметрические методы определения никеля, кобальта и кадмия 237

Г. ЧУХАНДУ, Новый калориметрический метод определения окиси углерода в воздухе 243

И. ДРИМУШ, И. ИОНЕСКУ и Р. СТОЙКА, Обезвоженное касторовое масло (Ридесол) 253

И. ДРИМУШ, М. КЛАНГ и И. МЭНАСЕ, К исследованию состава некоторых нейтральных продуктов окисления парафина 265

Д. А. ИСЭЧЕСКУ и В. УРСУ, Пластмассы на основе фурфурола и его производных. II. Исследование фурфурол-феноловых смол с избытком фурфурола 275

Д. А. ИСЭЧЕСКУ и Н. ГОЛЬДЕНБЕРГ, Пластмассы на основе фурфурола и его производных. III. Влияние технологических условий изготовления пресспорошков из фурфурол-феноловых смол на текучесть 281

Г. ЧУХУНДУ и А. ДЕВАЛЬД, Быстрое количественное определение серы в чугуне фотоколориметрическим способом 293

Д. КОСТЕСКУ, М. МАТЕЕСКУ и Н. ОПРЕСКУ, Серийное исследование уксуснокислого поливинила. Низшие полимеры, образующиеся путем полимеризации в водной взвеси 301

Д. КОСТЕСКУ, М. МАТЕЕСКУ и Н. ОПРЕСКУ, Серийное исследование уксуснокислого поливинила. Синтез поливиниловых формалей при наличии хлористоводородной кислоты 313

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ACADEMICIAN G. SPACU

GHEORGHE SPACU

În ziua de 23 iulie 1955, a încetat din viață academicianul profesor Gheorghe Spacu, unul dintre cei mai distinși oameni de știință din Patria noastră, ilustru profesor și cel mai de seamă reprezentant al chimiei românești.

S-a născut la Iași, la 5 decembrie 1883. A urmat studiile secundare la «Liceul Național» din Iași, între anii 1894 și 1901, și s-a înscris apoi la Facultatea de științe a Universității din Iași unde în anul 1905, își ia diploma de licență în chimie și mineralogie.

Imediat după obținerea diplomei de licență a plecat la Viena și apoi la Berlin, unde a audiat cursurile Universităților și Politehnicelor din aceste vestite centre universitare, lucrînd cu o deosebită sîrguință și pricepere, sub conducerea marilor profesori și oameni de știință ca A. Bauer, G. Vortman, Otto Witt, F. Toula, Liebermann, Erdmann, van't Hoff, Nernst și alții, însușindu-și nu numai o vastă cultură în domeniul chimiei, dar și o tehnică specială de analiză anorganică și organică, precum și de microscopie mineralogică.

După 2 ani de studii se întoarce în țară, în 1907, cînd este numit asistent la catedra de mineralogie a Universității din Iași și apoi asistent la catedra de chimie minerală, ocupată atunci de profesorul N. Costăchescu, calitate în care funcționează timp de 5 ani. În acest timp, pe lîngă îndeplinirea funcției didactice își completează pregătirea teoretică și își însușește o bună tehnică de laborator, efectuînd serii întregi de analize de ape, de aliaje, de roci și minereuri.

În 1912, la vîrsta de 29 de ani, este înaintat șef de lucrări la Laboratorul de chimie minerală și tot atunci își începe lucrarea pentru teza de doctorat, *Combinații complexe de fier — Ferammine*, pe care o termină în 1916 și obține titlul de doctor în chimie cu mențiunea «cu distincție». Este a doua teză de doctorat în chimie, lucrată și susținută în țara noastră.

După obținerea titlului de doctor în chimie, în 1916, G. Spacu este numit conferențiar de chimie generală, tot la Universitatea din Iași, unde funcționează pînă la 1 noiembrie 1919.

În acest timp — perioada primului război mondial — G. Spacu a fost mobilizat la Pirotechnia Armatei din București, unde a organizat și condus atelierele pentru încărcarea proiectilelor cu explozivi brizanți. În urma evacuării la Iași a acestor ateliere, G. Spacu le repune aici în funcțiune și instalează și ateliere noi pentru fabricarea și uscarea fulminatului de mercur, după procedee proprii, procedee ce au fost utilizate și în Pirotechnia nouă, construită după război în București.

La 1 noiembrie 1919, înființîndu-se Universitatea romînească din Cluj, G. Spacu a fost numit profesor agregat definitiv de chimie anorganică și analitică, iar după 3 ani, în 1922, a fost numit profesor titular definitiv al aceleiași catedre, unde a funcționat pînă la 1 septembrie 1940, cînd este chemat să ocupe catedra de chimie anorganică și analitică de la Universitatea din București, rămasă vacantă atunci.

La Universitatea din Cluj, unde a funcționat timp de 21 de ani, profesorul G. Spacu a organizat și a amenajat, în primul rînd, vechile laboratoare, necesare desfășurării în condiții bune a procesului de învățămînt și a cercetărilor științifice și apoi a construit, în 1927, un laborator nou, pentru lucrările practice de analiză calitativă și analiză de gaze. Aceste laboratoare, utilate încă de la început cu cele mai moderne instalații, au fost mereu perfecționate și înzestrate cu o grijă deosebită, ceea ce a făcut posibilă o intensă desfășurare atît a activității didactice, cît și a cercetărilor științifice.

În această perioadă, G. Spacu s-a distins nu numai prin calitățile sale de organizator, de mare profesor și de strălucit și fecund cercetător, dar și de mare conducător. Pe lîngă funcția de director al Laboratorului de chimie anorganică și analitică din Cluj (1919—1940) a mai îndeplinit pe rînd și funcțiile de prodecan (1923—1924), de decan (1924—1925), de rector al Universității (1925—1926) de prorector (1926—1927) și de director al Institutului de chimie (1938—1940).

La 1 octombrie 1940, a fost numit profesor la catedra de chimie anorganică și analitică de la Universitatea din București, unde a funcționat pînă la sfîrșitul vieții sale, 23 iulie 1955.

Și aici, ca și la Cluj, găsind laboratoare vechi, improprii și neîncăpătoare a fost nevoit chiar de la început să instaleze un laborator nou, să-l organizeze și să-l utileze, reușind să înfăptuiască, în condiții foarte grele create de al doilea război mondial, cel mai bun laborator de chimie din țară, care să satisfacă atît cerințele didactice, cît și cele științifice.

Atît la Cluj, cît și la București, profesorul G. Spacu a desfășurat o bogată și distinsă activitate didactică, rar întîlnită, care l-a consacrat printre cei mai mari profesori ai noștri, precum și o bogată și importantă activitate științifică originală, caracterizată printr-o deosebită energie creatoare, care a făcut să fie recunoscut ca cel mai mare cercetător al nostru în domeniul chimiei și ca unul din cei mai străluciți cercetători din lume.

Pentru deosebita sa activitate științifică, profesorul G. Spacu a fost ales, în 1927, membru corespondent al Academiei Romîne, iar în 1935, membru activ.

La 13 august 1948, cînd s-a înființat Academia R.P.R., este ales membru titular al acestei noi înalte instituții de cultură.

De asemenea, pentru valoroasa sa activitate științifică, este ales vicepreședinte al Societății de chimie din Romînia, membru de onoare al Academiei Italiene, membru al Academiei mondiale de Știință și Arte din Geneva, membru al Comisiei Internaționale pentru instituirea Tabelelor anuale de constante și date numerice din Paris, membru al societăților de chimie din Paris, Washington, Viena și Berlin.

În anul 1952 i s-a acordat medalia și titlul de laureat al Premiului de stat cl. I pentru îndelungata și rodnica activitate științifică desfășurată timp de 45 de ani, timp în care a publicat peste 200 de lucrări științifice orginale, precum și pentru deosebita importanță a cercetărilor științifice efectuate în anii 1950—1951.

În anul 1953, i s-a acordat Ordinul Muncii cl. I, iar în anul 1954, i s-a acordat pentru a doua oară titlul de laureat al Premiului de Stat cl. I, pentru

obținerea semiindustrială din gips a acidului sulfuric și a unui ciment de bună calitate.

Activitatea științifică a acad. G. Spacu a cuprins domenii variate ale chimiei anorganice și chimiei analitice, dar mai ales pe acelea referitoare la diversele probleme ale chimiei combinațiilor complexe, cît și la instituirea de noi metode analitice caracterizate printr-o mare precizie și mare rapiditate în execuție.

Prin cercetările efectuate în domeniul chimiei anorganice, singur și în colaborare cu numeroșii săi elevi, G. Spacu a stabilit structura diferitelor combinații anorganice din grupa *sărurilor duble*, dovedind că în stare solidă, acestea sînt combinații complexe. Acest studiu a fost intreprins asupra diverselor combinații din clasa sulfaților clorurilor, bromurilor, iodurilor, selenocianaților, tiocianaților etc.

Prin studiul unor sisteme chimice eterogene, de diferite săruri în soluție, cum sînt tiosulfații, tioarseniații, tiostanații, tioantimoniații, tiomolibdații, tiowolframații, selenoantimoniații, heteropolisărurile, antimonotartraților, hidroxoantimoniații, hidroxostanații, hidroxoplatinații, hexaclorostanații, hexacloroplumbații etc., a descoperit numeroase clase de combinații complexe necunoscute pînă atunci și a dovedit totodată și formulele lor de constituție.

Dintre acestea, de o importanță deosebită este stabilirea constituției nitrilice a cianurii, selenocianaților și sulfocianaților de potasiu, stabilirea constituției emeticului precum și obținerea unei combinații complexe binucleară a hexacloroplumbatului hexaminei cobaltice care conține o punte de oxigen, combinații foarte rar întîlnite pînă acum în literatura științifică.

O altă problemă studiată de prof. G. Spacu a fost structura derivaților difenilului — a benzidinei și a tolidinei — obținînd, pentru prima oară, numeroase combinații complexe cu aceste amine. Dovedește, totodată, că în aceste amine, benzidina ocupă două puncte coordinative, cele două nuclee fiind în planuri diferite, pe cînd tolidina ocupă numai un punct coordinativ și are deci o structură liniară. Sintetizînd însă un mare număr de combinații complexe cu benzidină, a putut constata că atunci cînd volumul anionului este mare, benzidina poate ocupa și numai un singur punct coordinativ.

Prof. G. Spacu, în colaborare cu elevii săi, a utilizat, în diferitele cercetări, pe lîngă procedeele chimice de lucru și cele mai variate, metode fizico-chimice. Astfel, în scopul determinării structurii chimice a diverselor substanțe pe care le-a obținut, a utilizat metoda tensimetrică, potențiometrică, refractometrică și spectrofotometrică.

Prin studiile tensimetrice asupra formării amoniacatelor simple și duble, la temperaturi joase, a dovedit existența unor combinații de ordin superior, necunoscute pînă atunci.

Tot prin metode fizico-chimice studiază cupro- și argento-tiosulfații de amoniu, de potasiu și de sodiu, constituția mercurosulfiților alcalini, obținînd rezultate valoroase. Dovedește, de asemenea, formarea ionilor complecși în soluțiile apoase ale clorurilor de cobalt și de cupru, cînd se află în prezența acidului clorhidric; stabilește structura oxalaților dubli de cobalt și potasiu, a oxalațiilor dubli de crom și potasiu etc.

Cu ocazia studiilor întreprinse de profesorul G. Spacu, au fost obținute aproape 1 000 de substanțe complexe noi, necunoscute încă în literatură, aducînd astfel o contribuție bogată și prețioasă în acest domeniu al chimiei anorganice.

În domeniul chimiei analitice, G. Spacu, singur sau în colaborare cu elevii săi, a instituit o serie de numeroase metode pentru dozarea diverselor elemente, acizi sau baze organice, metode ce se caracterizează printr-o mare precizie și rapiditate. Majoritatea acestor metode (metode gravimetrice) se sprijină pe formarea unor combinații complexe greu solubile, cu greutate moleculară mare, condiții cerute azi de chimia analitică modernă.

Alte serii de metode analitice, simple și precise, instituite de profesorul G. Spacu, sînt metode volumetrice, potențiometrice, electroanalitice și colorimetrice.

Unele dintre aceste metode excelente se bazează pe formarea sulfocianamminelor cu piridină, metode care sînt folosite azi în toate laboratoarele din țară și din străinătate, deoarece sînt cele mai bune dintre toate metodele cunoscute.

La fel, menționăm metodele bazate pe formarea amminelor cu etilendiamină, propilendiamină, benzidină și tolidină; metodele bazate pe formarea combinațiilor complexe cu mercaptobenztiazolul, reactiv folosit prima oară de G. Spacu în chimia analitică, și cunoscut în literatura științifică sub numele de « reactivul Spacu »; diferite metode care utilizează unele combinații complexe noi, obținute pentru prima dată de G. Spacu, și întrebuințate pentru macro- și microdozarea elementelor.

De asemenea, G. Spacu a descoperit unele reacții noi, sensibile și caracteristice pentru identificarea unor elemente sau anioni. Printre acestea menționăm reacția pentru recunoașterea cuprului și a persulfaților, reacții cunoscute sub numele de « reacțiile Spacu ».

În ultimul timp, cercetările întreprinse de acad. G. Spacu în domeniul chimiei analitice se caracterizează printr-o orientare mai accentuată nu numai pentru instituirea unor metode noi cît mai simple, dar și prin aplicarea metodelor sale, instituite anterior, la analiza aliajelor, mineralelor sau a diverselor produse industriale.

G. Spacu a instituit peste 100 de metode analitice noi.

Calitățile deosebite pe care le prezintă aceste metode moderne, care au deschis un drum nou în chimie, au făcut ca ele să fie utilizate azi, cu precădere, în toate laboratoarele din lume, iar multe din acestea au fost adoptate ca metode oficiale nu numai de Comisia de Stat a Standardizării și de întreprinderile din R.P.R., ci și de standardele de analiză din U.R.S.S., S.U.A., Anglia, Franța, Germania etc.

Cercetările acad. G. Spacu au deschis drumuri noi de cercetare în chimia anorganică și în chimia analitică, urmate azi nu numai de colaboratorii săi și de cercetătorii din țară, dar și de cercetătorii străini.

Valoarea deosebită pe care o prezintă activitatea sa științifică concretizată în cele 243 de lucrări originale, rezultă și din faptul că nu există astăzi nici un tratat de chimie anorganică sau de chimie analitică, de circulație mondială, în care metodele de lucru folosite de G. Spacu în chimia anorganică sau metodele analitice moderne pe care le-a instituit, să nu ocupe locul cel mai de frunte.

Trebuie remarcată de asemenea activitatea didactică a profesorului G. Spacu, care a contribuit în mare măsură la dezvoltarea învățămîntului nostru superior, prin munca sa neobosită și rodnică depusă la Universitățile din Iași, Cluj și București. Profesor de o înaltă ținută științifică și înzestrat cu o metodă clară de predare, la un nivel înalt, G. Spacu a ilustrat timp de 48 de ani catedra și învățămîntul nostru superior.

Era sever cu studenții și colaboratorii săi, dar mai sever era cu sine însuși. A fost însă întotdeauna drept și exemplu în muncă, perseverent, ceea ce a făcut ca atît studenții cît și colaboratorii, să-l stimeze și să-l iubească.

Neobosit și distins creator în cercetarea științifică, a avut de asemenea o preocupare continuă pentru formarea de noi cadre de specialiști și de cercetători capabili să dezvolte mai departe știința Patriei noastre sau să ocupe cu cinste funcții de răspundere în institutele de cercetare, în institutele de învățămînt superior și în diverse laboratoare din industria noastră chimică.

Sub conducerea sa și-au trecut teza de doctorat 19 licențiați în chimie, la Universitatea din Cluj și 4 la Universitatea din București. A format astfel cercetători și chimiști valoroși, care aduc astăzi, la rîndul lor o contribuție importantă în domeniul cercetării științifice și în construirea socialismului în Patria noastră.

Cercetările acad. G. Spacu, în afară de latura lor științifică, au avut și caracterul practic, punînd chimia și toate cunoștințele sale în slujba Patriei. A fost unul din factorii cei mai activi în rezolvarea multor probleme studiate în cadrul Academiei R.P.R. și un nelipsit consilier în Ministerul Industriei Chimice. G. Spacu a adus o contribuție însemnată la studiul bogățiilor țării, la valorificarea materiilor prime indigene, precum și în sectorul apărării naționale.

Astfel, în aceste direcții a efectuat singur și în colaborare: analiza apelor minerale de la Sovata și Băile Felix; a rezolvat unele probleme de mare importanță, ca aceea a extragerii sulfului din minereurile indigene, în vederea fabricării iperitei; extragerea arsenului din minereurile indigene, în vederea fabricării arsinelor; activarea negrului de fum pentru absorbția gazelor; prepararea tetraclorurii de siliciu din materii prime indigene, în scopul întrebuințării ca substanță fumigenă.

De asemenea acad. G. Spacu a depus o intensă și rodnică activitate în cadrul Colectivului de chimie anorganică și generală a Academiei R.P.R., al cărui conducător a fost. A studiat aici și a rezolvat, împreună cu numeroși colaboratori, diferite probleme de mare importanță, în legătură cu Planul de stat sau cu cerințele industriei și pentru dezvoltarea socialistă a Patriei noastre.

Astfel a rezolvat problema obținerii cuprului și zincului din deșeuri, obținerea de substanțe luminifore, obținerea litoponului din materii prime indigene, obținerea potasiului din feldspați, a sulfatului de aluminiu din argile, obținerea, din gips, a acidului sulfuric și a unui ciment de bună calitate, obținerea industrială a hipocloritului de calciu a cloriților, obținerea unei sticle de tip « Duran », valorificarea zgurilor metalurgice, valorificarea bauxitelor indigene, prepararea izobutilenului în stare pură din gazele de la cracarea petrolului, prepararea dimetilaminei, hidroclorurarea olefinelor din gazele de la cracarea petrolului, obținerea de substanțe termoindicatoare etc.

Nu a fost problemă importantă de rezolvat la care acad. G. Spacu să nu fie chemat să-și spună cuvîntul și să contribuie la rezolvarea ei.

Activitatea academicianului și profesorului G. Spacu s-a manifestat însă în mare măsură și pe tărîm obștesc, contribuind la răspîndirea științei și culturii în rîndurile oamenilor muncii.

A fost un aprig dușman al războiului, pe care nu l-a înțeles niciodată și de pe urma căruia s-a convins că toată omenirea a avut numai de suferit. De aceea a fost un aprig luptător pentru pace, participînd la multe acțiuni legate de lupta pentru apărarea păcii.

Activitatea didactică, științifică și de mare cetățean al Patriei noastre, depusă o jumătate de veac de acad. G. Spacu, activitate atît de bogată și atît de utilă, desfășurată în învățămîntul superior precum și în cadrul Academiei R.P.R., constituie o contribuție nespus de prețioasă pentru școala și știința romînească pe care a ridicat-o pe cele mai înalte culmi.

Viața academicianului și profesorului G. Spacu, sub toate aspectele ei, viață plină de muncă neobosită, dîrză și plină de energie creatoare, viață ce a fost dăruită din belșug, pînă la dăruire de sine, pentru realizarea ideilor mari care l-au călăuzit și l-au însuflețit mereu cu un entuziasm viguros și tinerese, pentru ridicarea și construirea Patriei noastre, va rămîne o pildă fără seamăn pentru toți, o pildă vrednică de urmat.

Conferențiar Dr. Th. I. Pîrlea

STUDII ȘI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

O NOUĂ METODĂ RAPIDĂ ȘI PRECISĂ DE DOZARE GRAVIMETRICĂ A CUPRULUI *)

DE

ACADEMICIAN G. SPACU și EL. ANTONESCU

În literatură sînt menționate pentru dozarea cuprului foarte multe procedee de lucru. Este însă de remarcat că ultimele lucrări care au fost făcute în acest scop se bazează în special pe proprietatea cuprului de a forma o serie de combinații complexe, datorită razei ionice mici a acestui element.

Metodele de dozare sub formă de combinații complexe se pot împărți în două categorii:

a) metode în care cuprul după precipitarea sub formă de combinație complexă este calcinat și cîntărit ca CuO.

b) metode în care cuprul este precipitat sub formă de combinație complexă și se cîntărește ca atare, fie după uscare prealabilă la 100—130°, fie după spălare cu alcool și eter. Precipitatele cîntărite au avantajul că posedă pondere moleculară mare, astfel că erorile analitice sînt reduse la minimum.

Această ultimă categorie de metode, pe lîngă avantajul de a fi foarte precise, sînt și foarte rapide.

a) Metode în care cîntărirea se face sub formă de CuO

F. Feigl [8] a utilizat pentru dozarea cuprului, benzoinoxima în soluție amoniacală sau tartrică. Metoda a fost perfecționată de E. Azzalin [1]. G. Spacu [15] **) a instituit o metodă precisă de dozare a cuprului cu ajutorul piridinei, precipitînd cuprul ca $[CuPy_2 (SCN)_2]$. Această metodă a fost perfecționată mai tîrziu de G. Spacu și J. Dick [16], găsindu-se posibilitatea de a se cîntări direct combinația complexă menționată mai sus.

De asemenea precisă este și metoda instituită de G. Spacu și M. Kuras [17], prin care precipitarea cuprului se face cu mercaptobenztiazol, ca și metoda G. Spacu și C. G. Macarovici [18], prin care se precipită cuprul sub formă de $[CuBzd (SCN)_2]$ și $[CuTld (SCN)_2]$. Într-o altă metodă prelucrată de J. Dick și A. Rădulescu [6] sulfocianura de amoniu din $[CuPy_2 (SCN)_2]$ este înlocuită cu acid benzoic, cînd se formează un precipitat albastru

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 15 februarie 1955.

**) p. 352.

de $[CuPy_2]$ $(C_6H_5CO_2)_2$; tot J. Dick precipită cuprul cu acid benzoic şi hexametilentetraamină [5].

În lucrări mai recente cuprul este precipitat cu o-anisidină [2] în prezenţa sulfocianurii de amoniu, sau cu ditio-carbamidohidrazină [13]. În aceste ultime două metode erorile sînt însă mari, fiind cuprinse între 0,4 şi 0,9 %.

Altă metodă care poate fi utilizată şi prin cîntărirea directă a precipitatului obţinut este aceea bazată pe precipitarea ionilor de cupru cu o-oxichinolină [4].

b) Metode care permit ca precipitatul format să fie cîntărit ca atare

Acestea sînt astăzi cele mai frecvent utilizate, din cauza preciziunii şi rapidităţii lor. Din această categorie de metode citez metoda despre care s-a vorbit mai sus, sub formă de complex cu piridină [16] $[CuPy_2(SCN)_2]$, şi care este una din cele mai precise şi mai uşor de executat.

R. Berg [3] a utilizat o-oxichinolina şi pentru dozarea cuprului, făcînd în cazul acesta precipitarea în soluţie alcalină.

O metodă pe baza căreia au fost elaborate de diferiţi cercetători o serie de alte metode de dozare a cuprului, prin care se măreşte şi mai mult preciziunea, este cea găsită de G. Spacu şi G. Suciu [19] şi anume precipitarea cuprului ca $[Cu\ en_2]$ $[HgI_4]$.

În metodele care au urmat, etilendiamina a fost înlocuită cu amoniac [23], cu propilendiamină [21], cu fenilendiamină [24] sau cu biguanidină.

F. Ephraim [7] dozează cuprul sub forma de cuprusalicilaldoximă, în soluţie acetică, realizînd în acelaşi timp o separare de o serie de elemente ale căror precipitate cu salicilaldoxima sînt solubile în acid acetic.

În soluţie acidă cuprul mai poate fi dozat cu acid chinaldinic [11], [9] şi cu acid benzochinaldinic [10].

Din metodele mai recente se pot enumera: metoda de dozare a cuprului cu izochinolina [22], cu N-benzoilfenilhidroxilamină [14], cu l-nitrozo-2-naftol [26] cu cistină [12]. În cazul cistinei, precipitatul format este un complex intern, ca şi cel cu mercaptobenztiazol [17].

Ultima metodă găsită în literatură, recomandă precipitarea cuprului cu o soluţie alcoolică 1% de disalicilalpropilendiamină [25]. Precipitatul format are o greutate moleculară mare şi este cîntărită după o prealabilă uscare la 130°.

Reactivii utilizaţi în aceste metode fiind mai rari şi scumpi, nu sînt accesibili tuturor laboratoarelor.

★

În scopul de a institui o nouă metodă precisă şi rapidă pentru dozarea cuprului, în care să se utilizeze o bază uşor accesibilă, am întrebuinţat precipitatul pe care ionii de cupru îl formează cu anilina şi sulfocianura de amoniu.

Această reacţie a fost găsită încă din 1922 de G. Spacu [15] *), care a utilizat-o mai tîrziu în colaborare cu L. Dima [20] pentru determinarea gravimetrică şi volumetrică a anilinei.

Precipitatul format de ionii de cupru cu anilină şi sulfocianură de amoniu este cantitativ şi are formula $[CuAn_2(SCN)_2]$. Cuprul se dozează prin această metodă, cîntărindu-se precipitatul după spălare cu alcool şi eter şi uscare în vid.

Dozarea cuprului se poate efectua prin această metodă în cel mult o jumătate de oră.

*) p. 288.

Modul de lucru

Soluția apoasă care conține ionii de cupru este tratată la rece cu reactivul precipitant, format dintr-un amestec de 0,5—1 cm^3 anilină și 25—30 cm^3 NH_4SCN 1% în apă. Se formează imediat un precipitat verde-oliv de $[CuAn_2(SCN_2)]$. Volumul total al soluției trebuie să fie aproximativ de 60—70 cm^3.

După ce precipitatul s-a depus, după cîteva minute, se filtrează printr-un creuzet filtrant și se spală cu o soluție ce conține NH_4SCN 1 %. Pentru această operație sînt suficienți 30—40 cm^3 de soluție. Precipitatul se spală apoi cu 5 cm^3 de alcool absolut, ce conține o picătură de anilină și apoi cu 10 cm^3 eter absolut curat.

După ce precipitatul a fost uscat în vid, se cîntărește. Cantitatea de cupru se poate calcula din formula

$$Cu\ \% = \frac{a \times f \times 100}{S},$$

în care: a este cantitatea de $[CuAn_2(SCN)_2]$ cîntărită, f factorul care permite calcularea cuprului din combinația $[CuAn_2(SCN)_2]$, iar S cantitatea de sare de cupru cîntărită inițial.

Factorul $f = 0{,}17375$.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

$CuSO_4 5H_2O$ cîntărit g	$[CuAn_2(SCN)_2]$ cîntărit g	Cupru calculat %	Cupru găsit %	Diferența %
0,1494	0,2192	25,47	25,48	+0,01
0,1548	0,2267	—	25,45	−0,02
0,4606	0,6766	—	25,52	−0,05
0,0586	0,0859	—	25,47	—
0,2447	0,3600	—	25,49	+0,02
0,0620	0,0914	—	25,48	+0,01
0,0520	0,0764	—	25,52	+0,05
0,1556	0,2279	—	25,51	+0,04
0,0766	0,1125	—	25,51	+0,04
0,0559	0,0815	—	25,40	−0,07
0,1085	0,1590	—	25,46	−0,01
0,0977	0,1429	—	25,44	−0,03
0,0602	0,0883	—	25,48	+0,01
0,1477	0,2164	—	25,45	−0,02
0,0893	0,1302	—	25,47	—
0,1804	0,2645	—	25,47	—
0,1139	0,1665	—	25,47	—
0,0714	0,1040	—	25,47	—

După cum se vede, rezultatele sînt foarte precise, iar erorile sînt de ordinul centigramelor la %, sau corespund exact cu cele teoretice.

Observații

a) Pentru precipitarea cuprului s-a utilizat anilină distilată, dizolvată în apă prin puternică agitare.

b) S-au făcut determinări în prezenţa ionilor de amoniu, potasiu şi sodiu, care nu împiedică cu minic determinarea cuprului prin această nouă metodă.

c) Această metodă permite separarea cuprului de fier şi aluminiu şi dozarea acestor trei elemente.

Menţinînd în soluţie fierul şi aluminul cu sulfosalicilat de sodiu, cuprul poate fi dozat prin metoda descrisă mai sus, fără ca prezenţa în soluţie a fierului şi a aluminiului să jeneze cît de puţin. Fierul şi aluminiul pot fi dozate ulterior, după filtrarea precipitatului de $[CuAn_2(SCN)_2]$, după una din metodele gravimetrice obişnuite. În cazul de faţă, prin simpla fierbere a soluţiei am precipitat fierul şi aluminiul ca hidroxizi. În tabloul nr. 2 sînt trecute cîteva din rezultatele obţinute.

Tabloul nr. 2

$CuSO_4 5H_2O$ cîntărit Soluţie de $FeCl_3.6H_2O$ şi Al $(NO_3)_3.9H_2O$	$[CuAn_2(SCN)_2]$ cîntărit g	Cupru găsit %	Diferenţa %	$Al_2O_3+Fe_2O_3$ cîntărit	Diferenţa mg
0,0520 g $CuSO_4.5H_2O$ 2 cm³ $FeCl_3$ = 0,0418 g Fe 2 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0296 g Al	0,0762	25,45	−0,02	0,1159	—
0,0455 g $CuSO_4.5H_2O$ 1 cm³ $FeCl_3$ = 0,0209 g Fe 5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0740 g Al	0,0652	25,46	−0,01	0,0951	+0,2
0,0364 g $CuSO_4.5H_2O$ 3 cm³ $FeCl_3$ = 0,0627 g Fe 1 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0148 g Al	0,0539	25,47	—	0,0775	—
0,0586 g $CuSO_4.5H_2O$ 3 cm³ $FeCl_3$ = 0,0627 g Fe 5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0740 g Al	0,0859	25,47	—	0,1367	—
0,1833 g $CuSO_4.5H_2O$ 3 cm³ $FeCl_3$ = 0,0627 g Fe 1 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0148 g Al	0,2690	25,48	+0,01	0,0775	—
0,0977 g $CuSuSO_4.5H_2O$ 2 cm³ $FeCl_3$ = 0,0418 g Fe 10 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,1480 g Al	0,1442	25,47	—	0,1285	—

După cum se vede, rezultatele sînt identice cu cele obţinute atunci cînd soluţia de analizat nu conţine decît ioni de cupru.

НОВЫЙ БЫСТРЫЙ И ТОЧНЫЙ МЕТОД ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Количественное определение меди в форме комплексных соединений является самым быстрым и точным способом гравиметрического определения меди.

В настоящей работе для осаждения меди применялась смесь водных растворов анилина и роданистого аммония. Полученное в виде оливково-

зеленого осадка соединение с формулой $[CuAn_2(SCN)_2]$ отфильтровывается в тигле с фильтрующей массой, промывается спиртом и абсолютным эфиром, высушивается в вакууме и взвешивается.

Полученные результаты доказывают точность описанного метода. Погрешность не превышала 0,07%.

UNE NOUVELLE MÉTHODE, RAPIDE ET PRÉCISE, DE DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU CUIVRE

(RÉSUMÉ)

Le dosage du cuivre sous forme de combinaisons complexes, insolubles, constitue la détermination la plus rapide et précise de cet élément.

Dans la présente Note, les Auteurs emploient, pour la précipitation quantitative du cuivre, une solution aqueuse d'aniline et de sulfocyanure d'ammonium. La combinaison complexe qui en résulte $[CuAn_2(SCN)_2]$, de couleur vert-olive, est filtrée à travers un creuset filtrant, lavée à l'alcool et à l'éther, séchée dans le vide et pesée.

Les résultats obtenus montrent la précision de cette méthode, car l'erreur ne dépasse pas 0,07 %.

BIBLIOGRAFIE

1. Azzalin E., Ann. chim. appl., 1925, t. 15, p. 373; C.B., 1926, t. 97, vol. I, p. 1460.
2. Buscarons F. U. a. Gonzales E. L., C.A., 1948, p. 7663 c; Ann. real. soc. espan. fis. y cuim.; seria B, 1948, t. 44, p. 215.
3. Berg R., Z. anal. chem., 1927, t. 70, p. 341.
4. Borrel M. et Paris R., Anal. chim. Acta, 1950, t. 4, p. 267; C.A., 1950, p. 10 573.
5. Dick J., Z. anal. chem., 1937, t. 111, p. 260.
6. Dick J., u. Rădulescu A., Z. anal. chem. 1938, t. 111, p. 394.
7. Ephraim F., Ber., 1930, t. 63, p. 1928.
8. Feigl F., Ber., 1923, t. 56, p. 2 083.
9. Mukhina S., Zavodskaia Lab. 1946, t. 12, p. 98; C.A., 1947 ,p. 5 811 h.
10. Mallik A. K. a. Mozumdar A. K., Science and culture, 1949, t. 14, p. 477; C.A., 1949, p. 6 935.
11. Rây P. u. Bose M. K., Z. anal. chem., 1933, t. 95, p. 400.
12. Rây P. a. Bhaduri A., J. Indian chem. Soc. 1950, t. 27, p. 297; C.A., 1951, p. 1 903.
13. Raju N. A. a. Neelakantam K., J. Sci. Ind. Research, 1951, t. 10 B, p. 97; C.A., 1951, p. 9 419.
14. Shome S. C., Analyst, 1950, t. 75, p. 27; C.A., 1950, p. 3 400.
15. Spacu G., Bul. soc. științe Cluj, 1922, t. I, p. 352 și 288.
16. Spacu G. u. Dick J., Z. anal. chem., 1927, t. 71, p. 185.
17. Spacu G. u. Kuras M., Z. anal. chem., 1935, t. 24, p. 102.
18. Spacu G. u. Macarovici C. G., Z. anal. chem. 1935, t. 102, p. 350.
19. Spacu G. u. Suciu G., Z. anal. chem., 1929, t. 77, p. 329.
20. Spacu G., u. Dima L., Z. anal. chem., 1937, t. 110, p. 25.
21. Spacu G., u. Spacu P., Z. anal. chem., 1932, t. 89, p. 187.
22. Spakowski A. E., u. Freiser H., Anal. chem., 1949, t. 21, p. 986; C.A., 1949, p. 8 948.
23. Taurins A., Z. anal. chem., 1934, t. 97, p. 24.
24. Tarasevici N. I., Jurn. anal. chim. 1949, t. 4, p. 108; C.A., 1950, p. 408.
25. Terentev A. B., Rukhadze E. G. i Fadeeva, Jurn. anal. chim., 1952, t. 7, p. 120; C.A., 1953, p. 1 532.
26. Wenger P. E., Mounier D. et Besso [Z., Anal. chim. Acta, 1949, t. 3. p. 660; C.A., 1950, p. 6 338.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

O NOUĂ METODĂ RAPIDĂ ŞI PRECISĂ PENTRU DOZAREA COBALTULUI ÎN PREZENŢĂ DE FIER ŞI ALUMINIU, PRECUM ŞI DOZAREA SIMULTANĂ A COBALTULUI ŞI NICHELULUI ÎN PREZENŢA FIERULUI ŞI ALUMINIULUI*)

DE

ACADEMICIAN G. SPACU şi M. SCHIAU

Literatura de specialitate indică pentru separarea cobaltului de fier şi aluminiu, un număr restrîns de metode, ce reclamă în general un timp îndelungat de executare.

Astfel, J. Jewett [1] şi W. Funck [2] precipită fierul şi aluminiul cu ajutorul acetatului de sodiu sau de amoniu. În filtrat se dozează cobaltul.

M. Jungck [3] modifică puţin această metodă pentru a ameliora spălarea precipitatului de hidroxizi de fier şi aluminiu.

G. E. F. Lundell, I. J. Hoffman [4] au încercat separarea elementelor uşor hidrolizabile: fier, aluminiu, crom, de cele mai greu hidrolizabile: mangan, cobalt, nichel, utilizînd pentru aceasta piridina, anilina sau fenilhidrazina.

E. A. Ostroumov [5] a lucrat mai tîrziu în aceeaşi direcţie, utilizînd pentru separarea fierului, piridina.

E. H. v. Baumhauer [6] separă fierul şi aluminiul de cobalt prin precipitare cu amoniac în prezenţa clorurii de amoniu, iar în filtrat dozează cobaltul ca sulfură. Metoda aceasta este cantitativă numai cînd fierul este în cantitate mult mai mare decît cobaltul.

Alţi autori [7] întrebuinţează pentru separarea acelorași elemente succinatul de sodiu, cu condiţia ca soluţia respectivă să nu fie sulfurică.

În 1925, L. Moser şi A. Brukl [8] indică o metodă de separare a manganului, magneziului şi titanului de fier şi aluminiu, menţinînd aceste ultime elemente în soluţie cu ajutorul acidului sulfosalicilic şi precipitînd manganul, magneziul şi titanul după una din metodele clasice, de exemplu ca fosfaţi sau hidroxizi, metode care reclamă un timp îndelungat de lucru.

În lucrarea de faţă se indică un procedeu nou de separare a cobaltului de fier şi aluminiu, menţinînd în soluţie fierul şi aluminiul cu ajutorul sulfo-

---

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 15 februarie 1955.

salicilatului de sodiu și dozînd cobaltul printr-o metodă rapidă instituită de G. Spacu și J. Dick [9], precipitîndu-l sub formă de $[CoPy_4(SCN)_2]$.

Prin spălarea precipitatului se îndepărtează complet fierul și aluminiul, care se dozează în filtrat după metodele cunoscute.

Modul de lucru

La soluția unei sări de cobalt — diluată la 70—80 cm^3 — ce conține fier și aluminiu, se adaugă sulfosalicilat de sodiu, în exces față de cantitatea calculată. Se adaugă apoi 0,5—1 g sulfocianură de amoniu, după cantitatea de cobalt prezentă. În general, 0,5 g sulfocianură de amoniu sînt suficiente pentru 0,1 g cobalt metalic.

Se încălzește soluția la fierbere și după îndepărtarea flăcării se adaugă 1—2 cm^3 piridină, după cantitatea de cobalt existentă.

Se lasă să se răcească și să se depună precipitatul, apoi se filtrează prin creuzet cu masă filtrantă A_2 sau A_3.

Dacă la încălzire se observă o colorație albastră pe pereții paharului, ce provine de la o combinație complexă mai săracă în piridină, se trece aceasta în soluție cu ajutorul unei pisete cu apă.

Se întrebuințează ca ape de spălare:

1. La 1 l apă, 7 cm^3 piridină, 5 cm^3 sulfocianură de amoniu, 1 g acid sulfosalicilic neutralizat cu hidroxid de sodiu.

Cu această apă se trece în creuzet restul de precipitat rămas în pahar.

2. La 130 cm^3 alcool 95 %, 855 cm^3 apă, 15 cm^3 piridină, 1 g sulfocianură de amoniu. Se spală de 5—6 ori.

3. La 25 cm^3 alcool absolut, 1 cm^3 piridină. Se spală cu 1—2 cm^3.

4. La 30 cm^3 eter absolut, 4 picături de piridină. Se spală de 8—10 ori.

Procentul de cobalt se poate calcula după formula

$$Co\ \% = \frac{a \times f \times 100}{S}$$

unde

a = cantitatea de complex cîntărit,

F = 0,12002,

S = substanță luată la analiză.

În prezența sărurilor de amoniu, precipitatul este foarte puțin solubil. Soluțiile acide se evaporă la uscare și se reiau cu apă. Soluțiile slab acide se neutralizează în prealabil cu piridină. Apoi se încălzesc și se adaugă cantitatea indicată de piridină.

Fierul și aluminiul din filtrat se dozează sub formă de oxizi. Pentru aceasta se evaporă soluțiile respective pînă la volum redus, apoi se trece soluția evaporată într-un creuzet făcut constant în prealabil și se evaporă mai departe pe baia de nisip pînă la uscare. Calcinarea se face la început la flacără foarte slabă, apoi din ce în ce mai puternică și în sfîrșit la cuptor electric, pînă la greutate constantă. Substanța cîntărită reprezintă suma oxizilor de fier și aluminiu.

Tot astfel poate fi aplicată și metoda de dozare simultană a cobaltului și nichelului sub forma combinațiilor complexe cu piridină și sulfocianură de

amoniu, de formula: $[CoPy_4(SCN)_2]$ și $[NiPy_4(SCN)_2]$, metodă instituită de G. Spacu și Gh. Macarovici [10] în anul 1936.

Nichelul poate fi dozat dintr-o probă separată sau din soluția obținută prin dizolvarea combinațiilor complexe sus arătate. Prin diferență se poate afla cantitatea de cobalt prezentă în probă.

Modul de lucru

Soluția ce conține ionii de cobalt, nichel, fier și aluminiu, măsurată cu biureta, se diluează cu apă pînă la un volum de 60—80 cm^3. Se adaugă cantitatea calculată de sulfosalicitat de sodiu (obținut prin neutralizarea acidului sulfosalicilic cu hidroxid de sodiu), apoi aproximativ 1 g sulfocianură de amoniu solidă, agitînd cu bagheta. Se încălzește la fierbere. Se adaugă apoi 1—2 cm^3 piridină. Se lasă să se răcească la temperatura camerei. În timp ce soluția se răcește, se separă un amestec de cristale roz-violacee ale complecșilor de $[CoPy_4(SCN)_2] + [NiPy_4(SCN)_2]$ unde predomină culoarea roz sau violetă, după cum cantitatea de cobalt sau nichel este mai mare. După răcire se filtrează prin creuzet filtrant A_2 sau A_3.

Se trece precipitatul cristalin în creuzet cu ajutorul unei soluții de alcool 30 %, care conține 1 g sulfocianură de amoniu, 15 cm^3 piridină și 1 g acid sulfosalicilic neutralizat cu hidroxid de sodiu, la 1 litru soluție.

Cu aceeași soluție se spală pereții creuzetului care conțin precipitat. Se spală apoi de două ori pereții creuzetului și precipitatul pe care-l conține cu 1 cm^3 dintr-o soluție de piridină 8 % în alcool absolut.

După fiecare spălare se usucă la trompă.

În sfîrșit, se spală de 5—6 ori precipitatul cristalin cu eter anhidru conținînd 1 % piridină. Se usucă creuzetul cu precipitatul într-un exsicator de vid, timp de 10—15 minute și se cîntărește.

Asupra unei alte probe ce conține cantități de săruri egale, se poate efectua precipitarea nichelului în prezența cobaltului după metoda lui O. Brunck [11].

Fierul și aluminiul sînt trecute și de această dată în soluție cu ajutorul acidului sulfosalicilic sau sulfosalicilatului de sodiu, iar nichelul este precipitat cu dimetilglioximă. Precipitatul se spală la început cu apă caldă de 70—80°C, apoi cu apă rece. Se usucă cu alcool și eter, apoi la vid.

Cantitatea precipitatului de dimetilglioximă de nichel, astfel obținută, este multiplicată cu factorul 1,700 (log 0,23045) și rezultă cantitatea de $[NiPy_4(SCN)_2]$, care se scade din greutatea amestecului de $[CoPy_4(SCN)_2] + [NiPy_4(SCN)_2]$ găsit.

Din cantitatea de $[CoPy_4(SCN)_2]$ rămasă se poate deduce procentajul de cobalt cuprins în soluția inițială.

Se poate de asemenea dizolva o cotă parte sau întreaga cantitate de $[CoPy_4(SCN)_2] + [NiPy_4(SCN)_2]$ din proba respectivă și în această soluție se dozează nichelul cu dimetilglioximă după metoda indicată mai sus.

În tablourile care urmează sînt trecute rezultatele obținute pentru separarea cobaltului de fier (tabloul nr. 1) pentru separarea cobaltului de aluminiu (tabloul nr. 2), pentru separarea cobaltului de fier și aluminiu (tabloul nr. 3) precum și pentru separarea cobaltului și nichelului de fier și aluminiu și dozarea simultană a lor (tabloul nr. 4).

Tabloul nr. 1

Soluții de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ și $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Complex $[CoPy_4(SCN)_2]$ cîntărit	Cobalt găsit g	Diferența mg
3,6 cm³ $CoSO_4$ = 0,0186 gCo 11 cm³ $FeCl_3$ = 0,0618 gFe	0,1553	0,0186	—
4,8 cm³ $CoSO_4$ = 0,0248 gCo 7 cm³ $FeCl_3$ = 0,0393 gFe	0,2065	0,0248	—
6,1 cm³ $CoSO_4$ = 0,0315 gCo 6 cm³ $FeCl_3$ = 0,0337 gFe	0,2625	0,0315	—
10 cm³ $CoSO_4$ = 0,0517 gCo 9 cm³ $FeCl_3$ = 0,0506 gFe	0,4308	0,0517	—
11 cm³ $CoSO_4$ =0,0568 gCo 10 cm³ $FeCl_3$ = 0,0562 gFe	0,4732	0,0568	—
14,1 cm³ $CoSO_4$ = 0,0729 gCo 3,3 cm³ $FeCl_3$ = 0,0185 gFe	0,6078	0,0729	—
15,1 cm³ $CoSO_4$ =0,0781 gCo 2,2 cm³ $FeCl_3$ = 0,0123 gFe	0,6505	0,0781	—

Tabloul nr. 2

Soluții de $CoSO_4 7H_2O$ și $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Complex $[CoPy_4(SCN)_2]$ cîntărit	Cobalt găsit g	Diferența mg
2,5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0129 gCo 2 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0090 gAl	0,1076	0,0129	—
2,5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0129 gCo 15 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0675 gAl	0,1079	0,0129	—
4 cm³ $CoSO_4$ = 0,0207 gCo 9 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0405 gAl	0,1720	0,0206	—0,1
4,5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0232 gCo 10 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0450 gAl	0,1934	0,0232	—
5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0258 gCo 5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0225 gAl	0,2149	0,0258	—
5,5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0284 gCo 5,5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0247 gAl	0,2368	0,0284	—
6 cm³ $CoSO_4$ =0,0310 gCo 4,5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0202 gAl	0,2587	00,310	—
6,5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0336 gCo 5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0255 gAl	0,2792	0,0335	—0,1
7 cm³ $CoSO_4$ = 0,0362 gCo 6 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0270 gAl	0,3017	0,0362	—
7,5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0388 gCo 2 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0090 gAl	0,3234	0,0388	—
8,5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0439 gCo 3 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0135 gAl	0,3654	0,0439	—
10 cm³ $CoSO_4$ = 0,0517 gCo 20 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0900 gAl	0,4303	0,0516	—0,1

Tabloul nr. 3

Soluții de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ și $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Complex $[CoPy_4(SCN)_2]$ cîntărit	Cobalt găsit g	Diferența mg	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ găsit	Diferența mg
4 cm³ $CoSO_4$ = 0,0204 gCo 5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0640 gAl_2O_3 1 cm³ $FeCl_3$ = 0,0136 gFe_2O_3	0,1694	0,0203	−0,1	0,0780	+0,4
5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0255 gCo 5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0640 gAl_2O_3 5 cm³ $FeCl_3$ = 0,0681 gFe_2O_3	0,2126	0,0255	—	0,1324	+0,3
6 cm³ $CoSO_4$ = 0,0306 gCo 2 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0256 gAl_2O_3 3 cm³ $FeCl_3$ = 0,0409 gFe_2O_3	0,2550	0,0306	—	0,0668	+0,3
6 cm³ $CoSO_4$ = 0,0306 gCo 4 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0512 gAl_2O_3 2 cm³ $FeCl_3$ = 0,0272 g Fe_2O_3	0,2551	0,0306	—	0,0786	+0,2
7 cm³ $CoSO_4$ = 0,0357 gCo 3 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0384 gAl_2O_3 4 cm³ $FeCl_3$ = 0,0544 gFe_2O_3	0,2970	0,0356	−0,1	0,0930	+0,2
8 cm³ $CoSO_4$ = 0,0408 gCo 4 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0512 gAl_2O_3 2 cm³ $FeCl_3$ = 0,0272 gFe_2O_3	0,3398	0,0407	−0,1	0,0785	+0,1

Tabloul nr. 4

Soluții de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ și $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Complex $[CoPy_4(SCN)_2] + [NiPy_4(SCN)_2]$ cîntărit	Nichel dimetilglioximă cîntărit	Complex cobalt prin diferență	Nichel găsit g	Diferența mg	Cobalt găsit g	Diferența mg
2 cm³ $CoSO_4$ = 0,0100 gCo 5 cm³ $NiSO_4$ = 0,0283 gNi 1,5 cm³ $FeCl_3$ = 0,0121 gFe 1,5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0101 gAl	0,3201	0,1388	0,0840	0,0282	−0,1	0,0101	+0,1
4 cm³ $CoSO_4$ = 0,0201 gCo 6 cm³ $NiSO_4$ = 0,0339 gNi 2 cm³ $FeCl_3$ = 0,0162 gFe 1 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0067 gAl	0,4511	0,1667	0,1677	0,0339	—	0,0201	—
6 cm³ $CoSO_4$ = 0,0301 gCo 3 cm³ $NiSO_4$ = 0,0170 gNi 1 cm³ $FeCl_3$ = 0,0081 gFe 2 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0135 gAl	0,3927	0,0836	0,2510	0,0170	—	0,0301	—
2 cm³ $CoSO_4$ = 0,0100 gCo 6 cm³ $NiSO_4$ = 0,0339 gNi 1 cm³ $FeCl_3$ = 0,0081 gFe 1,5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0101 gAl	0,3670	0,1667	0,0835	0,0339	—	0,0100	—
6 cm³ $CoSO_4$ = 0,0301 gCo 4 cm³ $NiSO_4$ = 0,0226 gNi 1 cm³ $FeCl_3$ = 0,0121 gFe 0,5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0033 gAl	0,4398	0,1116	0,2501	0,0227	+0,1	0,0300	−0,1

Tabloul nr. 4 (urmare)

Soluţii de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ şi $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Complex $[CoPy_4(SCN)_2] + [NiPy_4(SCN)_2]$ cîntărit	Nichel dimetilglioximă cîntărit	Complex cobalt prin diferenţă	Nichel găsit g	Diferenţa mg	Cobalt găsit g	Diferenţa mg
2 cm³ $CoSO_4$ = 0,0100 gCo 8 cm³ $NiSO_4$ = 0,0452 gNi 0,75 cm³ $FeCl_3$ = 0,0061 gFe 1 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0067 gAl	0,4622	0,2227	0,0836	0,0452	—	0,0100	—
3 cm³ $CoSO_4$ = 0,0151 gCo 7 cm³ $NiSO_4$ = 0,0396 gNi 1 cm³ $FeCl_3$ = 0,0081 gFe 2 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0135 gAl	0,4569	0,1949	0,1256	0,0396	—	0,0151	—
5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0251 gCo 5 cm³ $NiSO_4$ = 0,0283 gNi 1 cm³ $FeCl_3$ = 0,0081 gFe 1 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0067 gAl	0,4450	0,1390	0,2087	0,0282	−0,1	0,0250	−0,1
4 cm³ $CoSO_4$ = 0,0201 gCo 2 cm³ $NiSO_4$ = 0,0113 gNi 2 cm³ $FeCl_3$ = 0,0162 gFe 1 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0068 gAl	0,2616	0,0557	0,1669	0,0113	—	0,0200	−0,1
7 cm³ $CoSO_4$ = 0,0351 gCo 3 cm³ $NiSO_4$ = 0,0170 gNi 0,5 cm³ $FeCl_3$ = 0,0040 gFe 1 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0067 gAl	0,4339	0,0833	0,2923	0,0169	−0,1	0,0351	—
2 cm³ $CoSO_4$ = 0,0100 gCo 2 cm³ $NiSO_4$ = 0,0113 gNi 0,5 cm³ $FeCl_3$ = 0,0040 gFe 0,5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0034 gAl	0,1786	0,0559	0,0839	0,0113	—	0,0101	+0,1
5 cm³ $CoSO_4$ = 0,0251 gCo 3 cm³ $NiSO_4$ = 0,0170 gNi 0,5 cm³ $FeCl_3$ = 0,0040 gFe 1,5 cm³ $Al(NO_3)_3$ = 0,0100 gAl	0,3500	0,0834	0,2082	0,0169	−0,1	0,0250	−0,1

НОВЫЙ БЫСТРЫЙ И ТОЧНЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ И ОДНОВРЕМЕННОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящем сообщении авторы предлагают новый быстрый и точный метод отделения и количественного определения кобальта в присутствии железа и алюминия.

Метод основан на количественном осаждении кобальта в виде $[CoPy_4(SCN)_2]$, маскирующим ионы железа и алюминия в форме растворимых соединений с сульфосалициловокислым натрием.

Таким же способом можно выполнить одновременное количественное определение кобальта и никеля в присутствии железа и алюминия.

Железо и алюминий могут быть затем количественно определены в отфильтрованном растворе по одному из классических методов.

UNE NOUVELLE MÉTHODE, RAPIDE ET PRÉCISE, DE DOSAGE DU COBALT, EN PRÉSENCE DU FER ET DE L'ALUMINIUM, ET DE DOSAGE SIMULTANÉ DU COBALT ET DU NICKEL, EN PRÉSENCE DU FER ET DE L'ALUMINIUM

(RÉSUMÉ)

Dans cette Note, les Auteurs proposent une nouvelle méthode, rapide et précise, de séparation et dosage du cobalt, en présence du fer et de l'aluminium.

Cette méthode s'appuie sur la précipitation quantitative du cobalt comme $[CoPy_4(SCN)_2]$ en masquant les ions d'aluminium et de fer sous forme de combinaisons solubles avec du sulfosalicylate de sodium.

Par le même procédé, on peut effectuer le dosage simultané du cobalt et du nickel en présence du fer et de l'aluminium.

Le fer et l'aluminium peuvent être dosés ensuite dans la solution filtrée, d'après les méthodes classiques.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Jewett, Z. anal. Chem., 1882, t. 21, p. 262.
2. W. Funck, Z. anal. Chem., 1906, t. 45, p. 196.
3. M. Jungck, Z. anal. Chem., 1876, t. 15, p. 291.
4. G. E. F. Lundell a. J. I. Hoffman, Journal Ind. Eng. Chem., 1921, t. 13, p. 540.
5. E. A. Ostroumov, Z. anal. Chem., 1936, t. 106, p. 170.
6. E. H. v. Baumhauer, Z. anal. Chem., 1871, t. 10, p. 217.
7. R. Fresenius, *Traité d'analyse chimique qantitative*. ed. a VIII-a, Paris, 1909, vol.1.
8. A. Brukl u. L. Moser, Ber. der Deutsch. Chem. Gesell., 1925, t. 58, v. I, p. 380.
9. G. Spacu și J. Dick, Bul. Soc. științe Cluj, 1922, t. 1, p. 318.
10. G. Spacu și Gh. Macarovici, Bul. Soc. științe Cluj, 1936, t. 8, p. 444 și 9.
11. O. Brunk, Z. Angew. Chem., 1914, t. 27, p. 315.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ PRECISĂ ŞI RAPIDĂ PENTRU DOZAREA BISMUTULUI*)

DE

ACADEMICIAN G. SPACU şi FLORICA POPEA

Dozarea bismutului a constituit de mult timp o problemă analitică importantă, datorită utilizării pe scară tot mai largă a acestui element şi a unor compuşi ai săi, pentru obţinerea diferitelor aliaje uşor fuzibile, în medicină şi în industria sticlei.

De aceea au fost numeroase încercări pentru a îmbunătăţi metodele analitice existente şi pentru a institui metode analitice noi, în scopul determinării cît mai precise a bismutului.

Metodele clasice de dozare a bismutului sînt în general dificile, necesită un timp lung pentru executare şi nu sînt totdeauna de cea mai mare precizie. Cele mai des întîlnite sînt acelea în care bismutul este dozat sub formă de oxid, metal, sulfură, fosfat sau oxiclorură de bismut [1]. Mai rar bismutul este dozat sub formă de arseniat, cromat, molibdat [1] sau seleniat [2].

O altă categorie de metode sînt acelea în care se utilizează reactivi organici. Acestea sînt destul de sensibile şi precise, dar nu întotdeauna şi rapide.

Astfel H. Flaschka şi H. Jakoblyevich [3] precipită sulfura de bismut cu tioacetamidă, în soluţie clorhidrică sau azotică la cald. După filtrare, sulfura de bismut este uscată la 270—280° în atmosferă de CO_2; la temperatura de 110° se obţin valori chiar cu 1—1,5 % mai ridicate. Totuşi reactivul (tioacetamida) este utilizat şi pentru precipitarea cantitativă a bismutului în microanaliză [4].

În general, dozarea bismutului cu reactivi organici este condusă în mediu acid, iar precipitatul obţinut este calcinat sub formă de oxid. Rezultatele cele mai satisfăcătoare se obţin cu: oxichinoleina [5], cupferonul [6], mercaptobenztiazolul [7], macro şi micro, acidul picric [8], acidul galic [9] şi acidul benzenarsonic [10].

Unele combinaţii complexe cristaline, greu solubile şi cu greutate moleculară mare, obţinute prin precipitarea cu reactivi organici, se cîntăresc ca atare, iar metodele astfel instituite prezintă pe lîngă precizie, şi avantajul rapidităţii.

---

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 19 iulie 1955.

Astfel, G. S p a c u obţine:

a) $[BiI_4]_2[Co\ en_3]\ I$ de culoare galben roşiatică, prin precipitarea bismutului cu $[Co\ en_3]\ Cl_3.2H_2O$ în mediu acid şi în prezenţa unui exces de IK [11];

b) $[BiI_4]\ [Co\ en_2(SCN)_2]$ de culoare portocalie, din reacţia $[Co\ en_2(SCN)_2]\ [SCN]$ « trans » în soluţie concentrată asupra sării de bismut în soluţie azotică şi în prezenţa unui exces de IK [12];

c) $[BiI_4]_2[Cr_4(OH)_6en_6]\ I_4$ de culoare galbenă, prin tratarea soluţiei azotice care conţine ioni de bismut cu $[Cr_4(OH)_6en_6]\ I_6$ în prezenţa unui exces de IK [13],

G. M a h r dozează bismutul ca $[Cr\ (SCN)_6]\ Bi$ cu $[Cr\ (SCN)_6]\ K_3$ în prezenţă şi de alte elemente; reactivul însă prezintă dezavantajul că se alterează relativ uşor [14].

A. P o p dozează bismutul sub forma combinaţiei complexe $[BiCl_6]\ [Co\ (NH_3)_6]$ şi în prezenţa metalelor care însoţesc de obicei acest element în sărurile, minereurile sau aliajele sale, arătînd totodată şi procedeul de separare [15].

În lucrarea de faţă se propune o metodă nouă, precisă şi rapidă pentru dozarea gravimetrică a bismutului, cînd se află singur în soluţie, precum şi atunci cînd se află în prezenţă de săruri alcaline, de amoniu şi de calciu, care însoţesc de obicei bismutul şi în analizele de aliaje sau roci. Această metodă se bazează pe o reacţie nouă găsită de unul din noi pentru acest element [16]. Reactivul precipitant este $[Co\ en_2Cl_2]\ Cl$ « trans », care se prepară prin tratarea unei soluţii de $CoCl_2.6H_2O$ cu etilendiamină şi oxidarea în curent de aer, după metoda indicată de J o r g e n s e n.

Tratînd o soluţie clorhidrică ce conţine ioni de bismut, puţină clorură de amoniu dizolvată şi alcool etilic, cu o soluţie apoasă slab clorhidrică de $[Co\ en_2Cl_2]\ Cl$ « trans », se obţine un precipitat de culoare verde, cristalin şi mătăsos, care uscat în aer pe o placă poroasă şi analizat, corespunde formulei $[BiCl_6][Co\ en_2Cl_2]_3$. Substanţa are ponderea moleculară 1 171,2, în care bismutul intră cu 17,84 %.

Această combinaţie a fost preparată de G. S p a c u şi P. S p a c u [16] în condiţii diferite de acelea din lucrarea de faţă, cu scopul de a studia comportarea unor combinaţii complexe omogene şi eterogene în soluţie apoasă şi acidă. Fiind o combinaţie unitară şi în anumite cazuri insolubilă şi stabilă, ea poate fi cîntărită direct după o uscare prealabilă. Într-adevăr, combinaţia $[BiCl_6][Co\ en_2Cl_2]_3$ este insolubilă în solvenţii organici obişnuiţi (alcool etilic, metilic, eter, acetonă), este însă uşor descompusă de apă, chiar la rece. Compoziţia şi formula acestei substanţe a fost stabilită prin analiza $[BiCl_6][Co\ en_2Cl_2]_3$.

Analiza combinaţiei $[BiCl_6]\ [Co\ en_2Cl_2]_3$

		Găsit	*Calculat*
Bismut			
S = 0,1546 g	Bi_2O_3 = 0,0307 g	Bi % = 17,81	Bi% = 17,84
S = 0,2030 »	Bi_2O_3 = 0,0404 »	Bi » = 17,85	—
Clor			
S = 0,0902 g	ClAg = 0,1326 g	Cl % = 36,36	Cl % = 36,32
S = 0,0914 »	ClAg = 0,1340 »	Cl » = 36,27	—
Cobalt			
S = 0,2342 g	$[CoPy_4]\ [SCN]_2$ = 0,2952 g	Co % = 15,12	Co % = 15,09
S = 0,2030 »	$[CoPy_4]\ [SCN]_2$ = 0,2558 »	Co » = 15,12	—
Azot			
S = 0,1512 g	SO_4H_2 n/10 = 16,20 cm^3	N % = 14,21	N % = 14,34
S = 0,1216 »	SO_4H_2 » = 12,67 »	N » = 14,33	—

Dozajele de bismut și de cobalt s-au efectuat astfel:

Substanța obținută se dezagregă cu hidroxid de sodiu și se evaporă apoi la uscare cu acid azotic. Se îndepărtează NO_3H și se precipită Bi cu H_2S în soluție clorhidrică. Sulfura de bismut este dizolvată în NO_3H și tratată cu $CO_3(NH_4)_2$ și NH_3. Carbonatul obținut este transformat în Bi_2O_3 și cîntărit ca atare. În filtratul de la H_2S, după îndepărtarea lui și a sufului care s-a separat, s-a dozat cobaltul după metoda G. Spacu și J. Dick [17].

Azotul a fost dozat prin distilare cu NaOH ca NH_3 după o prealabilă dezagregare Kjeldahl. Clorul a fost precipitat cu NO_3Ag ca ClAg în prezență de amestec Hampe.

Metoda de lucru

Soluția clorhidrică (cu un exces de 1 cm³ HCl $d = 1{,}19$) ce conține 4 mg — 5 cg ioni de bismut, în prezență de 0,3 g $ClNH_4$ și 1 cm³ alcool etilic, se răcește pe gheață și se tratează cu 0,4—0,5 g $[Co\ en_2Cl_2]\ Cl$ « trans » dizolvată în HCl diluat (4 părți apă la o parte HCl $d = 1{,}19$ răcit de asemenea pe gheață). Volumul final nu trebuie să depășească 75 cm³. Se agită energic 5 minute, se lasă să se depună (din încercările făcute s-a dovedit că 30—45 de minute sînt suficiente), precipitatul cristalin de culoare verde și apoi se filtrează printr-un creuzet de porțelan A_1 sau A_2 cu placă filtrantă, adus în prealabil la greutate constantă, după spălare cu alcool și eter și uscare în vid.

Precipitatul este trecut cantitativ din pahar în creuzet, fie cu soluția filtrată, fie cu apa de spălare. După aceea, se spală în porțiuni mici cu apa de spălare (0,1 g $[Co\ en_2Cl_2]\ Cl_3$ « trans » dizolvată în 50 cm³ apă + 49 cm³ alcool etilic și 1 cm³ HCl $d = 1{,}19$) cu cantități care au variat între 30 și 100 cm³ (după cantitatea de precipitat); apoi cu alcool 96 % pentru a îndepărta urmele de acid clorhidric, cu alcool și eter absolut și se usucă în vid pînă la greutate constantă.

Tabloul nr. 1

Nr. analizei	Soluție de $Bi(NO_3)_3$ întrebuințată cm³	Volumul în care se face precipitarea cm³	Bi prezent în soluție g	$[BiCl_6]\ [Co\ en_2Cl_2]_3$ « trans » g	Bi găsit g	Diferența g
1	1	50	0,00427	0,0238	0,00424	−0,00003
2	1	75	0,00427	0,0238	0,00424	−0,00003
3	2	50	0,00854	0,0479	0,00854	0,00000
4	2,5	50	0,01067	0,0595	0,01061	−0,00006
5	3	50	0,01281	0,0718	0,01280	−0,00001
6	4	50	0,01708	0,0958	0,01709	+0,00001
7	5	60	0,02135	0,1197	0,02130	−0,00005
8	6,3	75	0,02690	0,1510	0,02693	+0,00003
9	7,5	50	0,03202	0,1794	0,03200	−0,00002
10	8	50	0,03410	0,1914	0,03414	+0,00004
11	9,5	50	0,04056	0,2272	0,04053	−0,00003
12	10	50	0,04270	0,2396	0,04270	0,00000
13	10	50	0,04270	0,2396	0,04270	0,00000
14	10,5	50	0,04483	0,2516	0,04488	+0,00005
15	11,7	75	0,04995	0,2796	0,04988	−0,00007
16	12	50	0,05124	0,2874	0,05127	+0,00003

Din rezultatele obţinute (tabloul nr. 1), rezultă că metoda poate fi utilizată cu succes pentru dozarea bismutului.

Titlul soluţiei ce conţine ioni de Bi a fost determinat sub formă de Bi_2O_3.

Conţinutul procentual în bismut se calculează după relaţia

$$Bi\ \% = \frac{S \times F \times 100}{g}$$

S = greutatea precipitatului cîntărit,

g = cantitatea de substanţă luată la analiză,

F = factorul de transformare = $\frac{Bi}{[BiCl_6]\,[Co\ en_2Cl_2]_3} = 0{,}1784.$

Observaţii

1. Pentru un conţinut mic în bismut, precipitarea se efectuează cu rezultate bune şi în 50 cm^3 soluţie.

2. Pentru soluţiile cu un conţinut apropiat de 5 cg bismut, este necesar ca precipitarea să se efectueze în 75 cm^3.

3. Pentru un conţinut în bismut mai mare de 5 cg se obţin valori mai ridicate decît acele teoretice.

4. Lucrînd în volum mai mare (100 cm^3) situaţia nu poate fi ameliorată (tabloul nr. 2).

Tabloul nr. 2

Nr. analizei	Soluţie de $Bi(NO_3)_3$ întrebuinţată cm^3	Volumul în care se face precipitarea cm^3	Bi prezent în soluţie g	$[BiCl_6]$ $[Co\ en_2Cl_2]_3$ « trans » g	Bi găsit g	Diferenţa g
1	11,7	50	0,04995	0,2818	0,05027	+0,00032
2	14	50	0,05978	0,3360	0,05994	+0,00016
3	15	50	0,06410	0,3600	0,0642	+0,0001
4	17	50	0,07259	0,4090	0,07296	+0,00037
5	23	50	0,09821	0,5536	0,09876	+0,00045
6	30	50	0,12870	0,7254	0,12940	+0,0013
7	13	70	0,05551	0,3132	0,05587	+0,00036
8	6,3	100	0,02690	0,1488	0,26540	−0,0036
9	6,3	100	0,02690	0,1500	0,02675	−0,00015
10	14	100	0,05978	0,3374	0,06019	+0,00041
11	17	100	0,07259	0,4088	0,07292	+0,00033
12	20	100	0,08540	0,4798	0,08559	+0,00019

5. Pentru conţinuturile mici în bismut, dacă se efectuează precipitarea în 100 cm^3, precipitatul este în parte solubilizat, obţinîndu-se diferenţe în minus, chiar de −0,4 mg faţă de valoarea teoretică. Rezultatele sînt consemnate în tabloul nr. 3.

6. În prezenţa elementelor din aceeaşi grupă analitică, dozarea bismutului este stînjenită, deoarece toate precipită cu $[Co\ en_2Cl_2]\ Cl$ « trans ». Pentru stibiu există chiar o metodă de dozare cu acest reactiv [18].

Tabloul nr. 3

Nr. analizei	Soluție de Bi $(NO_3)_3$ întrebuințată cm^3	Volumul în care se face precipitarea cm^3	Bi prezent în soluție g	$[BiCl_6]$ $[Co\ en_2Cl_2]_3$ « trans » g	Săruri adăugate g	Bi găsit g	Diferența g
1	1,4	75	0,00597	0,0332	1,5 ClK	0,00592	−0,00005
2	2,3	75	0,00982	0,0550	0,5 $ClNH_4$ +2,2 Cl_2Ca	0,00981	−0,00001
3	3,6	75	0,01537	0,0858	1 ClK + 1,5 CH_3COONa	0,01530	−0,00007
4	8	75	0,03416	0,1912	0,2 $ClNH_4$ + 1 ClNa	0,03411	−0,00005
5	9,2	75	0,03928	0,2202	2 $ClNH_4$	0,03928	0,00000
6	10.2	75	0,04355	0,2444	2 SO_4K_2	0,04360	+0,00005
7	11,5	75	0,04910	0,2761	1 SO_4Na_2 +1 CH_3COONH_4	0,04925	+0,00015

Dozarea gravimetrică a bismutului în prezența ionilor alcalini, a ionului NH_4 și a ionului de calciu

De multe ori, precipitatele obținute prin unele metode, în special acele ca BiOCl, au o mare putere de absorbție, de aceea trebuie dizolvate și reprecipitate. Întrucît precipitatul de $[BiCl_6][Co\ en_2Cl_2]_3$ este cristalin, s-a încercat să se dozeze bismutul sub această formă, în prezența metalelor alcaline, a sărurilor de amoniu și a calciului. Efectuînd precipitarea în 75 cm^3, pentru a evita reținerea acestor săruri, rezultatele au fost mulțumitoare. Din datele consemnate în tabloul nr. 3, se vede că metoda poate fi aplicată și în prezență de diverși ioni străini: SO_4^-, CH_3COO^-, NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, așa cum se întîlnesc în mod curent în soluția unei analize de aliaje sau minerale. În prezența ionului NO_3^- în cantitate mare, precipitatul se descompune (tabloul nr. 4).

Tabloul nr. 4

Nr. analizei	Soluția de Bi $(NO_3)_3$ întrebuințată cm^3	Volumul în care se face precipitarea cm^3	Bi prezent în soluție g	$[BiCl_6]$ $[Co\ en_2Cl_2]_3$ « trans » g	Săruri adăugate g	Bi găsit g	Diferența g
1	7	75	0,02989	0,3752	2 NO_3NH_4	0,06693 (se descompune)	−0,03704
2	7,4	50	0,03159	0,1768	0,1 NO_3NH_4	0,03154	−0,00005
3	10,8	50	0,04611	0,2722	1,8 $ClNH_4$	0,04838	+0,00227
4	11,9	75	0,05081	0,2978	0,2 $ClNH_4$ + 1 NO_3Na	0,05312 (se descompune)	+0,00231

Observație

Dacă soluția care conține ionii de bismut este acidă, se neutralizează cu o soluție de NH_4OH diluat pînă la apariția unei slabe opalescențe datorită formării sării bazice de bismut. Se redizolvă precipitatul cu cîteva picături de HCl diluat și se precipită apoi bismutul în condițiile arătate.

Concluzii

1. Dozarea gravimetrică a bismutului poate fi efectuată prin precipitare cu [Co en_2Cl_2] Cl « trans » şi cîntărire directă ca [$BiCl_6$][Co en_2Cl_2]$_3$ « trans », care se obţine în stare unitară, are greutate moleculară mare şi este stabilă.

2. Această metodă asigură o mare precizie analitică.

3. Este o metodă rapidă, deoarece precipitatul fiind cristalin, filtrează şi se spală repede. Determinarea durează circa 90 de minute.

4. Metoda poate fi utilizată fără nici o modificare la dozarea bismutului în prezenţa unor cantităţi mari de săruri alcaline, de calciu şi de săruri de amoniu.

Laboratorul de chimie anorganică şi analitică,
Universitatea « C. I. Parhon », Bucureşti

НОВЫЙ ТОЧНЫЙ И БЫСТРЫЙ МЕТОД ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе авторы излагают новый точный и быстрый метод гравиметрического количественного определения висмута.

Висмут осаждается из раствора, подкисленного соляной кислотой, в присутствии этилового спирта и хлористого аммония при температуре от 0 до $\pm 5°$, при помощи [Co en_2 Cl_2] Cl «транс» в охлажденном растворе соляной кислоты. Зеленый кристаллический осадок [$BiCl_6$] [Co en_2 Cl_2]$_3$ полученный таким образом охлаждается, отфильтровывается в тигле A_1 или A_2, промывается в спирту и в эфире, высушивается в вакууме и взвешивается.

Новый метод дает очень точные результаты, как это можно видеть при рассмотрении полученных значений: разницы между вычисленными количествами и количествами, найденными экпериментальным путем, не превышают $+0{,}0001$ г. Время, необходимое для количественного определения, не превышает 90 минут.

Присутствие ионов: Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{++}, Cl^-, CH_3COO^-, SO_4^{--} нисколько не мешает.

UNE NOUVELLE MÉTHODE, PRÉCISE ET EXPÉDITIVE, DE DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU BISMUTH

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail, les Auteurs proposent une nouvelle méthode, précise et expéditive, de dosage gravimétrique du bismuth.

Le bismuth est précipité en solution faiblement chlorhydrique, en présence d'alcool éthylique et de chlorure d'ammonium, à la température de $0° - + 5°$C, par le [Co en_2Cl_2] Cl « trans » en solution chlorhydrique réfrigérée. Le précipité, vert, cristallin, de [$BiCl_6$] [Co en_2Cl_2]$_3$ obtenu est réfrigéré, filtré à travers un creuset A_1 ou A_2, lavé à l'alcool et à l'éther et, finalement, séché dans le vide et pesé.

La nouvelle méthode donne des résultats très précis, ainsi qu'il ressort de l'examen des valeurs obtenues: les différences entre les quantités calculées et les quantités trouvées par voie expérimentale ne dépassent pas +0,0001 g. Le temps nécessaire pour un dosage est de, tout au plus, 90 minutes.

La présence des ions Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{++}, Cl^-, CH_3COO^-, SO_4^{--} ne gêne aucunement.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Moser, *Die Bestimmungsmethoden des Wismuts*. Ferdinand Enke, Stuttgart, 1909.
2. R. Berg u. M. Teitelbaum, Z. Anorg. Chem., 1930, t. 189, p. 101; C. 1930, t. I, p. 3 702.
3. H. Flaschka a. H. Jakoblyevich, C.A., 1950, t. 44, p. 10 577 dh; C. 1951, t. I, p. 1 919.
4. H. Flaschka, Z. anal. Chem., 1951, t. 133, p. 103; C. 1952, t. I, p. 1 379.
5. R. Berg, Z. anal. Chem., 1927, t. 72, p. 177; C. 1928, t. I, p. 1 685.
6. A. Pinkus u. J. Dernies, C. 1928, t. II, p. 2 670.
7. G. Spacu și M. Kuras, Bul Soc. științe Cluj, 1933, t. 8, p. 243; Z. analyt. Chem., 1936, t. 104, p. 88; C. 1936, t. I, p. 4 042.
8. H. Etienne, C. 1938, t. II, p. 2 466.
9. L. Kieft a. G. C. Chandlee, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit., 1936, t. 8, p. 392; C. 1937, t. I, p. 1 208.
10. A. K. Majumdar a. Ramendra Nath Sen Sarma, C.A., 1950, t. 44, p. 7 709 h.
11. G. Spacu u. G. Suciu, Z. anal. Chem., 1929, t. 79, p. 196; C. 1930, t. I, p. 1 187; Metallurgia, 1949, t. 40, p. 285.
12. G. Spacu u. P. Spacu, Z. anal. Chem., 1933, t. 93, p. 260; C. 1933, t. II, p. 1 401.
13. G. Spacu și S. Lupan, Bul. științ. Acad. R.P.R., Secțiunea de științe tehnice și chimice, t. IV, nr. 3—4, iulie-decembrie 1952, p. 427.
14. G. Mahr, Z. anorg. chem., 1932, t. 208, p. 313; C. 1932, t. II, p. 3 750; C. 1940, t. II, p. 2 513.
15. A. Pop, Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., t. II, nr. 3—4, iulie-decembrie 1954, p. 245.
16. G. Spacu și P. Spacu, Bul. Soc. științe Cluj, 1931, t. V, p. 473; C. 1931, t. II, p. 1 118.
17. G. Spacu u. J. Dick, Z. anal. Chem., 1927, t. 71, p. 97.
18. R. Belcher u. D. Gibbons, Z. anal. Chem., 1954, t. 140, p. 66; C. 1954, p. 2 239.
19. E. A. Ostroumov, Zavodskaia Laboratoria, 1939, t. 8, p. 1 225; C. 1941, t. I, p. 1 576.
20. P. P. Isolodownicov, Trans. Kirov's Inst. Chem. Technol., 1940, t. 8, p. 57; C. 1941, t. I, p. 2 835.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

CONTRIBUŢII LA SINTEZELE ATEBRINEI ŞI PLASMOCHINEI *)

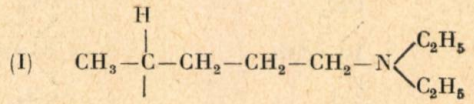
DE

I. TĂNĂSESCU
MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

M. IONESCU şi V. FĂRCĂŞAN

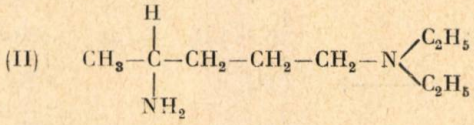
În două lucrări anterioare s-a arătat posibilitatea de obţinere a nucleelor de bază, atît ale atebrinei [1] cît şi ale plasmochinei [2], pornind de la materii prime indigene şi urmînd, pe cît posibil, calea cea mai potrivită pentru o eventuală industrializare.

După cum se ştie, atît pe nucleul acridinic al atebrinei, cît şi pe nucleul chinoleinic al plasmochinei, se află grefată o catenă laterală, al cărei radical este exprimat prin formula

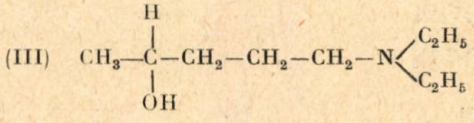


(I)

Introducerea acestei catene laterale, fie pe nucleul acridinic al atebrinei fie pe nucleul chinoleinic al plasmochinei, se poate face pornind de la una din următoarele substanţe:
1-dietilamino-4-aminopentan (II), 1-dietilamino-4-oxipentan (III), 1-dietilamino-4-brompentan (IV), sau 1-dietilamino-4-clorpentan (V).

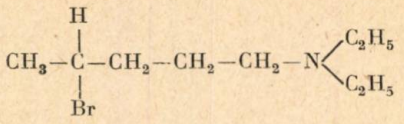


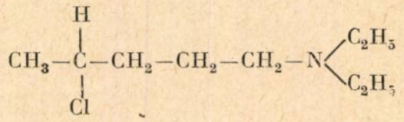
(II)



(III)

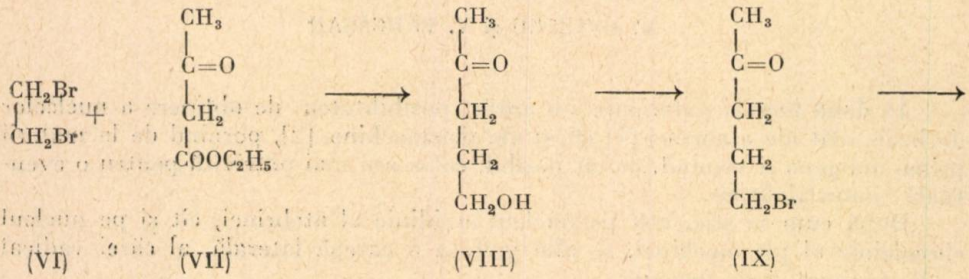
*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 2 noiembrie 1954.

(IV) 

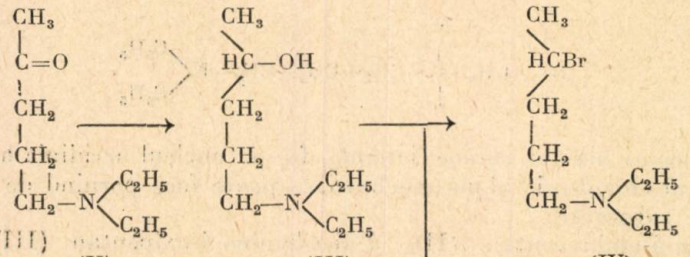
(V) 

Alegerea substanței este în funcție de substituentul grefat pe nucleul acridinic, respectiv chinoleinic.

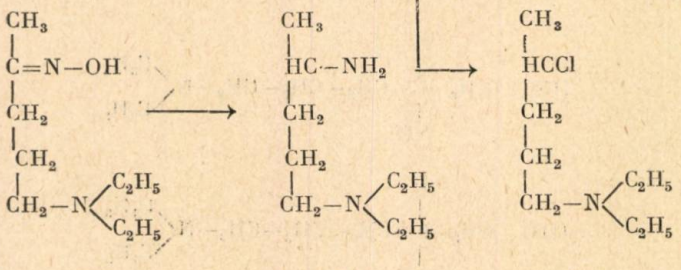
Datele din literatură pentru obținerea acestor substanțe sînt incomplete, astfel încît, ca rezultat a numeroase cercetări, ne-am oprit la următoarea cale pentru obținerea lor, cu randamente satisfăcătoare:



(VI) (VII) (VIII) (IX)



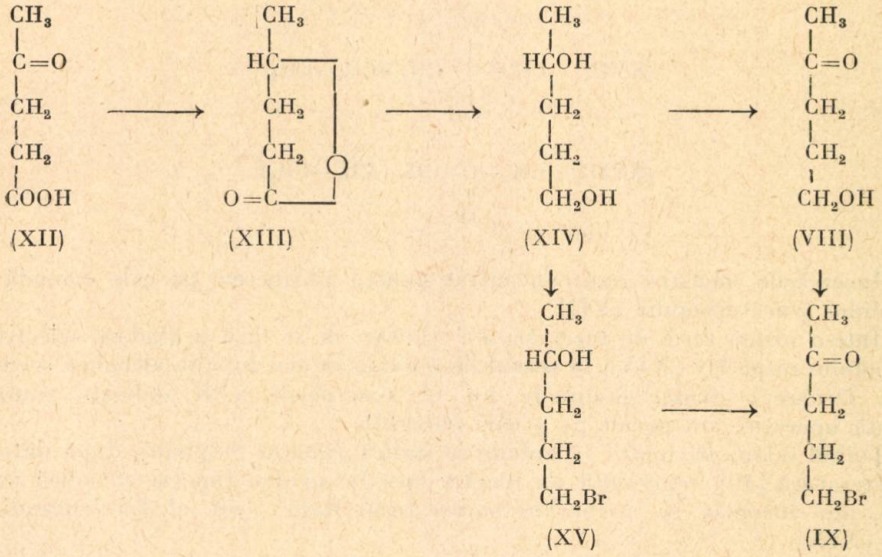
(X) (III) (IV)



(XI) (II) (V)

Deoarece atît dibrometanul (VI), cît și mai ales esterul acetilacetic (VII), care servesc la prepararea alcoolului γ-acetopropilic (VIII) [11] din care se obține

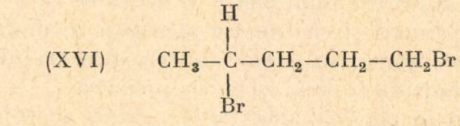
1-brom-4-cetopentanul (IX), sînt substanțe scumpe, am căutat să obținem alcoolul γ-acetopropilic pe o nouă cale, arătată schematic mai jos



Pentru aceasta s-a plecat de la amidon, din care se obține, după indicațiile din literatură [3], acidul levulic (XII). Prin reducerea acidului levulic cu amalgam de aluminiu, metodă întrebuințată pentru prima dată de noi, am obținut γ-valerolactona (XIII) în condiții experimentale mult mai ușoare și cu randamente mai bune decît cele indicate în literatură [4], [5].

De la γ-valerolactona (XIII) am obținut 1,4-pentandiolul (XIV), prin reducere cu sodiu în alcool izoamilic și nu în alcool etilic absolut, așa cum indică A. M. Berkenheim și D. F. Dankova [5]. Modificarea noastră nu mărește randamentul, dar are avantajul că permite recuperarea alcoolului izoamilic și elimină necesitatea obținerii sodiului metalic fin divizat.

După datele din literatură [6], prin acțiunea acidului bromhidric (D=1,85) asupra 1,4-pentandiolului, ar trebui să se obțină un monobromderivat. Analizele de brom făcute pe substanța sintetizată de noi în condițiile de mai sus [6], arată însă că se formează de fapt un dibromderivat cu constituția probabilă (XVI)

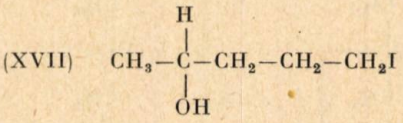


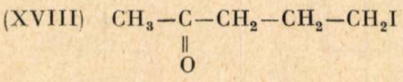
Menționăm însă că datele analitice arată halogen în minus, ceea ce ne face să presupunem că, în realitate, s-ar forma un amestec de monobrom- și dibromderivat dar în care predomină dibromderivatul (XVI). Separarea lor prin distilare fracționată nu s-a putut realiza.

Dificultăți analoge în legătură cu această sinteză au întîmpinat și alți cercetători [7].

Ni s-a părut cu totul inutil să verificăm metoda de obținere a iodhidrinei 1,4-pentandiolului (XVII) [8] precum și a iodcetonei respective (XVIII)

[9], întrucît aceste metode, chiar dacă ar duce la rezultatul indicat de autori, sînt scumpe şi incomode şi deci nu se pot preta la aplicaţii industriale.

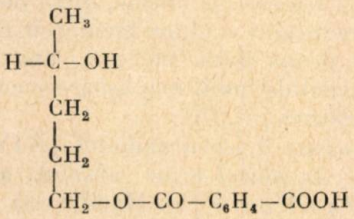
(XVII) 

(XVIII) 

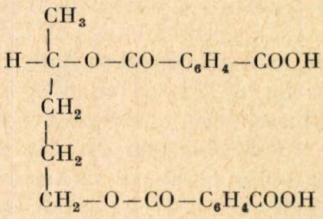
Încercările noastre s-au concentrat pentru obţinerea pe cale comodă a alcoolului γ-acetopropilic (VIII).

Într-o primă serie de încercări s-a căutat să se facă o oxidare selectivă a glicolului respectiv (XIV), în sensul de a oxida numai funcţia alcoolică secundară. Deoarece oxidările directe nu ni s-au părut a fi indicate pentru această operaţie, am pornit pe o cale indirectă.

Ţinînd seama de faptul că anhidrida ftalică (reacţia Stephan), după datele din literatură [10], reprezintă un reactiv specific pentru funcţia alcoolică primară, am încercat să preparăm monoesterul ftalic acid al 1,4-pentandiolului (XIX)



(XIX)



(XX)

Condensînd anhidrida ftalică cu glicolul (XIV) fie în benzen anhidru, fie în piridină anhidră, după indicaţiile din literatură [10], se obţine exclusiv diesterul ftalic acid al 1,4-pentandiolului (XX), substanţă necunoscută în literatură. Surprinzător în această reacţie este faptul că, contrar afirmaţiilor autorilor [10], care susţin că reacţia lui Stephan poate fi utilizată ca o reacţie de dozare cantitativă a alcoolilor primari şi că funcţia alcoolică secundară nu stînjeneşte această determinare cantitativă, în cazul nostru funcţia alcoolică secundară reacţionează la fel cu anhidrida ftalică, ca şi cea primară.

Încercînd să lucrăm în condiţii mai blînde, adică în soluţie benzenică, la rece, sau în soluţie eterică la cald, esterificarea nu are loc nici la alcoolul primar, nici la cel secundar.

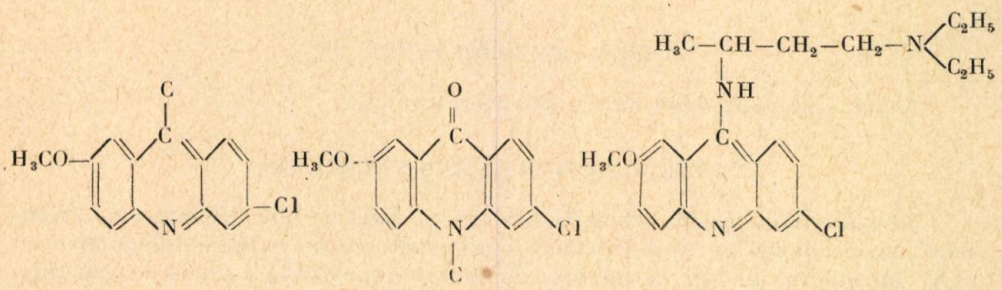
Pornind de la diesterul (XX), s-a încercat o hidroliză selectivă (a se vedea partea experimentală) cu scopul de a obţine un monoester ftalic acid (XIX). Dacă hidroliza a fost blîndă, diesterul a rămas neatacat; dacă hidroliza a fost ceva mai energică, a avut loc o hidroliză totală.

Încercările prealabile făcute pentru obţinerea unui derivat tritilic ne-au arătat că nici în acest caz reacţia nu are un mers net. De altfel, tritilarea, chiar

dacă ar fi condus la rezultate favorabile, nereprezentînd însă o cale industrializabilă, s-a renunțat la continuarea acestor cercetări.

Cercetările noastre arătate mai sus nu au permis deci găsirea unei metode pentru obținerea alcoolului γ-acetopropilic (VIII) care să fie mai avantajoasă decît cea indicată de N. D. Zelinski și E. F. Dengin [11].

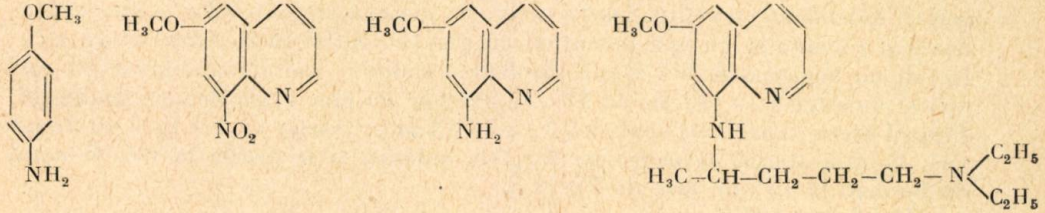
Pentru a se încheia studiul de laborator, atît al atebrinei, cît și al plasmochinei, s-au făcut următoarele condensări: 2 metoxi-6,9-dicloracridina (XXI), preparată din 2-metoxi-6-cloracridonă (XXII), obținută anterior [1], a fost condensată cu 1-dietilamino-4-aminopentanul (II), obținîndu-se astfel atebrina (XXIII).



(XXI) (XXII) (XXIII)

În ceea ce privește plasmochina (XXVI), aceasta a fost obținută prin condensarea 1-dietilamino-4-oxipentanului (III) cu 6-metoxi-8-aminochinoleina (XXV), obținută prin reducerea 6-metoxi-8-nitrochinoleinei (XXIV), preparată la rîndul ei prin sinteză Skraup de la 3-nitro-4-amino-1-metoxibenzen [2].

În această condensare s-a preferat 1-dietilamino-4-oxipentanul (III) față de 4-clor-, respectiv 4-brom-1-dietilaminopentan, deoarece, din încercările făcute de noi, rezultă că randamentul nu este mai mare dacă se pleacă de la derivați halogenați. În schimb, pornind de la oxiderivat (III), din care se obțin derivații halogenați, se elimină o fază, ceea ce implică indirect mărirea randamentului.



(XXVII) (XXIV) (XXV) (XXVI)

În această ordine de idei, menționăm că p-anisidina (XXVII), care este o substanță de plecare foarte importantă, atît la sinteza nucleului atebrinic [1], cît și a nucleului plasmochinic [2], am reușit să o sintetizăm prin reducerea p-nitranisolului cu pulbere de fier și acid clorhidric, cu un randament de 87%, față de randamentul de 58% indicat într-o lucrare anterioară.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

ALCOOLUL γ-ACETOPROPILIC (VIII)

S-a lucrat în general după N. D. Zelinski şi E. F. Dengin [11], obţinîndu-se substanţa cu randamentul menţionat de autori.

Pentru bunul mers al acestei sinteze s-au făcut următoarele modificări:

a) Este necesar un agitator mecanic pentru ca fierberea să nu fie împiedicată de bromura de sodiu care se formează în reacţie.

b) După ce se fierbe cu HCl timp de 16 ore, se formează un strat uleios care pluteşte la suprafaţă şi care trebuie separat cu ajutorul unei pîlnii de separare. Această separare s-a dovedit a fi foarte avantajoasă pentru operaţiile ulterioare.

1-BROM-4-CETOPENTANUL (IX)

A fost sintetizat după datele din literatură [12].

1-DIETILAMINO-4-CETOPENTANUL (X)

35 g dietilamină sînt aduse la fierbere pe baia de apă (refrigerent ascendent) şi se adaugă cu ajutorul unei pîlnii picătoare 50 g 1-brom-4-cetopentan (IX), în interval de 45 de minute. Se continuă încălzirea pe baia de apă timp de 10 ore. După răcire se adaugă o soluţie de 21 g NaOH în 32 cm^3 de apă. Se formează două straturi şi precipită în acelaşi timp bromura de sodiu. Prin adăugarea a încă 36 cm^3 de apă, bromura de sodiu trece în soluţie.

Soluţia apoasă se extrage de patru ori cu cîte 45 cm^3 benzen. Soluţiile benzenice reunite se usucă pe CO_3K_2 anhidru şi se distilă în vid. La început trece benzenul şi apoi 1-dietilamino-4-cetopentanul la 99—100°/25—26 mm.

La 15 mm punctul de fierbere este de 83—85°, în concordanţă cu datele din literatură [13].

Randament 61%.

1-DIETILAMINO-4-OXIPENTANUL (III)

10 g de 1-dietilamino-4-cetopentan (X) se dizolvă în 20 cm^3 alcool 95%, la care se adaugă 6 cm^3 apă. Se întrebuinţează un balon prevăzut cu un refrigerent ascendent cu reflux foarte activ. Se adaugă treptat 4,2 g sodiu, agitîndu-se şi răcindu-se cu apă (eventual cu ghiaţă), astfel încît temperatura soluţiei să nu depăşească 30°. După dizolvarea sodiului metalic se adaugă 60 cm^3 apă şi amestecul se răceşte la 15°. Se extrage cu eter etilic de mai multe ori. Stratul eteric separat se spală cu 2 cm^3 HCl în proporţie de 1:1 apoi cu 2 cm^3 apă. Soluţia eterică se usucă pe SO_4Na_2 anhidru şi se distilă în vid. Punctul de fierbere la 15 mm este de 97° [13].

Randament 67%.

OXIMA 1-DIETILAMINO-4-PENTANONEI (XI)

S-a lucrat exact în condiţiile experimentale indicate de O. I. Magidson şi A. M. Grigorowski [14] pentru prepararea 1-dietilamino-3-butanonei.

Randament 80%.

1-DIETILAMINO-4-AMINOPENTANUL (II)

S-a lucrat analog indicațiilor date de O. I. Magidson și A. M. Grigorowski pentru prepararea 1-dietilamino-3-aminobutanului [14]. Randamentele sînt mici.

ACIDUL LEVULIC (XII)

A fost preparat din amidon după indicațiile din literatură [3].

γ-VALEROLACTONA (XIII)

Se prepară 20 g amalgam de aluminiu în felul următor: peste 25 g strujitură de aluminiu se toarnă atîta NaOH 30% cît este necesar pentru a acoperi metalul. Îndată ce începe degajarea de hidrogen, se decantează soluția de NaOH și apoi se spală repetat cu apă prin decantare. Se adaugă o soluție de $HgCl_2$ 0,5% atît cît să acopere strujitura și se lasă să acționeze 1—2 minute. Se decantează soluția de $HgCl_2$ și se spală aluminiul amalgamat cu apă, de cîteva ori prin decantare.

Operațiile de mai sus, adică tratarea cu NaOH 30%, spălarea cu apă prin decantare, amalgamarea cu $HgCl_2$, se mai repetă o dată.

Peste amalgamul de aluminiu proaspăt preparat se toarnă o soluție de 10g acid levulic în 250 cm^3 apă și se adaugă apoi 10 cm^3 NaOH 30%.

Deoarece în timpul reacției se formează spumă și reacția este exotermă, este bine să se lucreze într-un balon mare (circa 1 litru) prevăzut cu un refrigerent ascendent.

După o ședere de 4 zile la temperatura camerei, în general, acidul levulic este complet redus, nemaidînd reacția specifică de culoare cu o soluție apoasă de nitroprusiat de sodiu [5]. În acest moment se filtrează la trompă, precipitatul de pe pîlnie se spală bine cu apă, iar filtratul se neutralizează cu SO_4H_2.

Se adaugă apoi încă 10 cm^3 SO_4H_2 concentrat și soluția astfel acidulată se menține în fierbere 10—20 de minute.

După răcirea soluției, se extrage cu cloroform. Soluția cloroformică se usucă pe SO_4Na_2 anhidru și se distilă fracționat.

γ-valerolactona fierbe la 202—204°. Se obțin astfel 7 g de lactonă.

Randament 81%.

Observații

a) Dacă după patru zile reacția cu nitroprusiat este încă pozitivă, se poate încălzi ușor pe baia de apă pentru a grăbi reducerea.

b) Randamentele pot fi influențate de calitatea aluminiului.

c) Din soluția apoasă, γ-valerolactona se extrage mult mai complet și mai comod cu cloroform și nu cu eter etilic, așa cum este indicat în literatură [4] și [5].

1,4-PENTANDIOLUL (XIV)

Se dizolvă 10 g γ-valerolactonă (XIII) în 200 cm^3 alcool izoamilic și se aduce soluția la fierbere. În acest moment se adaugă *dintr-o dată* 12 g sodiu metalic. Reacția fiind foarte violentă este nevoie de un refrigerent cu reflux foarte activ.

Se continuă încălzirea pînă la consumarea sodiului, se adaugă apoi 12 cm^3 apă şi se fierbe timp de o oră.

Soluţia se antrenează cu vapori de apă pentru îndepărtarea alcoolului izoamilic. Soluţia apoasă rămasă se saturează cu CO_3K_2 şi se extrage cu cloroform. Soluţia cloroformică este uscată cu SO_4Na_2 anhidru şi se distilă fracţionat. 1,4-Pentandiolul (XIV) fierbe la 220—224°. Se obţin 5 g.

Randament 48%.

Soluţia apoasă rămasă după extracţia cu cloroform se acidulează cu SO_4H_2, se fierbe 10—20 de minute şi se extrage cu cloroform γ-valerolactona (XIII) neredusă. Se recuperează în felul acesta aproximativ 3—4 g γ-valerolactonă.

ACŢIUNEA HBr ASUPRA 1,4-PENTANDIOLULUI (XIV)

Se tratează 10 g 1,4-pentandiol (XIV) cu 6 cm^3 HBr (D=1,85) la 0°, într-un vas prevăzut cu refrigerent ascendent. Se încălzeşte pe baia de apă timp de o oră. După răcire se adaugă bucăţele de ghiaţă, se neutralizează cu o soluţie de CO_3Na_2 şi se extrage cu cloroform. Stratul cloroformic separat se usucă pe SO_4Na_2 anhidru. După îndepărtarea cloroformului se distilă în vid, dar nu se obţine o porţiune cu un punct de fierbere constant.

Produsul obţinut după datele analitice (neconcordante) este format în cea mai mare parte dintr-un dibromderivat, probabil 1,4-dibrompentan.

DIESTERUL FTALIC ACID AL 1,4-PENTANDIOLULUI (XX)

a. Sinteza în soluţie benzenică

Se dizolvă 2 g 1,4-pentandiol în 220 cm^3 benzen anhidru, se tratează cu 3 g anhidridă ftalică şi se fierbe pe baia de apă timp de 2 ore, ferind de contactul cu vaporii de apă. Soluţia şi precipitatul se transvazează într-o pîlnie de separare, se tratează cu o soluţie diluată de CO_3Na_2 atît cît este necesar ca soluţia apoasă să fie alcalină. Se extrage cu eter, îndepărtîndu-se astfel anhidrida ftalică neintrată în reacţie.

Soluţia apoasă rămasă după separare, în care se află sarea de sodiu a esterului ftalic acid, se acidulează cu SO_4H_2 diluat şi se extrage de asemenea cu eter. Extractul eteric uscat pe SO_4Na_2 anhidru este distilat pe baia de apă. După îndepărtarea eterului rămîne un clei care se dizolvă în acid acetic glacial, iar prin turnarea în multă apă depune o substanţă cristalină.

Prin recristalizări din benzen se obţine substanţa pură, cristalizată în plăci mici foarte frumoase, cu p. t. 135—136°.

Analiza elementară: $C_{21}H_{20}O_8$

Calculat: C% 62,99; H% 5,04;

Găsit: C% 62,95; 62,99; H% 5,15; 5,25.

Determinarea greutăţii moleculare prin titrare în soluţie alcoolică, cu NaOH n/10

Greutate moleculară:

Calculat: 437,

Găsit: 411.

b. Sinteza în soluţie piridinică

Se dizolvă 1 g 1,4-pentandiol (XIV) şi 1,5 g anhidridă ftalică în 10 cm^3 piridină perfect anhidră şi se încălzeşte pe baia de apă timp de o oră, ferind de contactul cu vaporii de apă.

După răcire, se toarnă totul într-un exces de SO_4H_2 diluat. Soluția apoasă acidă este extrasă cu eter. Extractul eteric se spală de trei ori cu o soluție de CO_3Na_2 2n. Soluția bazică este acidulată cu SO_4H_2 2n și extrasă cu eter.

Prelucrarea soluției eterice și a diesterului se face ca la punctul *a*.

Se obține același diester ftalic acid, cu p. t. 135—136°.

Observații

Încercînd să facem sinteza în benzen la rece sau în eter etilic la cald, esterificarea nu are loc, recuperîndu-se integral anhidrida ftalică pusă să reacționeze.

ÎNCERCĂRI DE HIDROLIZĂ SELECTIVĂ A DIESTERULUI FTALIC ACID (XX)

a) Se dizolvă 0,5 g diester ftalic acid (XX), 0,35 g CO_3K_2 și 0,12 g CO_3HK în 5 cm³ apă și se adaugă 10 cm³ alcool metilic. Se lasă la temperatura ambiantă timp de 44 de ore, se diluează cu apă și se îndepărtează alcoolul metilic în vid la temperatura ambiantă. Soluția apoasă se acidulează și se extrage cu eter. Soluția eterică se usucă pe SO_4Na_2 anhidru și se evaporează la sec la temperatura camerei. Masa brută rămasă, recristalizată din benzen, are p. t. 136° și s-a dovedit a fi diesterul ftalic inițial.

Hidroliza nu a avut deci loc.

b) Se tratează 0,5 g diester ftalic acid (XX) cu 3 g CO_3K_2 în 5 cm³ apă și 20 cm³ alcool metilic, fierbîndu-se două ore pe baia de apă. După o prelucrare asemănătoare cu cea descrisă la punctul *a)*, se obține exclusiv acid ftalic.

A avut deci loc o hidroliză totală.

c) Se tratează 0,5 g diester ftalic acid (XX) cu 1 g KOH dizolvat în 2 cm³ apă și 20 cm³ alcool etilic. Soluția obținută se lasă să stea 20 de ore la temperatura ambiantă.

Prelucrînd produsul de reacție ca la punctul *a)*, și în acest caz se obține exclusiv acid ftalic.

Hidroliza este deci totală.

2-METOXI-6,9-DICLORACRIDINA (XXI)

S-a lucrat în felul descris mai jos, ținîndu-se seama și de indicațiile date de O. I. Magidson și A. M. Grigorowski [14] într-un caz analog.

Se încălzesc 0,2 g 2-metoxi-6-cloracridonă (XXII) cu 0,5 cm³ $POCl_3$ timp de 15 minute la 100° și apoi încă 45 de minute la 120°. După răcire, se dizolvă totul în 10 cm³ cloroform. Soluția cloroformică se transvazează într-o pîlnie de separare, se adăugă 20 cm³ NH_4OH 5% și se agită puternic. Soluția cloroformică separată este uscată pe SO_4Na_2 anhidru și apoi se evaporă cloroformul în vid, la rece. Rămîne o substanță galbenă, care după recristalizare din benzen are p. t. 160°, în concordanță cu datele din literatură [15].

Randament 50%.

ATEBRINA (XXIII)

Sinteza a fost făcută după indicațiile lui O. I. Magidson și A. M. Grigorowski [14].

Observaţii

Precipitarea clorhidratului de atebrină din soluţia acetonică a bazei are loc mai bine dacă în loc de HCl concentrat, aşa cum indică autorii, se trece un curent de HCl gazos.

P. t. 245—246°, în concordanţă cu datele din literatură.

6-METOXI-8-NITROCHINOLEINA (XXIV)

A fost obţinută pornind de la 3-nitro-4-amino-1-metoxibenzen [2] prin sinteză Skraup după indicaţiile din literatură [16].

6-METOXI-8-AMINOCHINOLEINA (XXV)

Se face o suspensie de 14 g 6-metoxi-8-nitrochinoleină (XXIV) în 112 cm^3 apă. Se adaugă 28 g pulbere de fier, 7 cm^3 acid acetic glacial şi 100 cm^3 clorbenzen. Se agită atît timp cît se degajează căldură iar după încetarea degajării de căldură se încălzeşte pe baia de apă timp de 2 ore, sub agitare.

După aceea se filtrează la cald iar soluţia este extrasă într-un perforator cu cloroform. Stratul format din amestecul de cloroform şi clorbenzen se usucă cu $CaCl_2$ şi apoi în soluţie uscată se trece un curent de HCl gazos, de asemenea uscat. Precipită clorhidratul 6 metoxi-8-aminochinoleinei (XXV).

Identificarea acestei amine s-a făcut prin prepararea acetil- respectiv benzoilderivatului care au punctele de topire identice cu cele descrise în literatură [17].

S-a preparat de asemenea picratul în soluţie eterică sau esteroacetică. P. t. 185—188°. Acest picrat nu este menţionat în literatură.

PLASMOCHINA (XXVI)

Se încălzesc 3 g 8-amino-6-metoxichinoleină (XXV), 2,74 g 1-dietilamino-4-oxipentan (III) şi 1,5 g P_2O_5 amestecat cu 2 g nisip cuarţos timp de 8 ore la 200°.

Se acidulează cu HCl (hîrtie de Congo) şi după adăugire de acetat de sodiu se extrage cu benzen pentru îndepărtarea 6-metoxi-8-aminochinoleinei (XXV) nereacţionate. Soluţia apoasă se alcalinizează cu CO_3K_2 şi se extrage plasmochina cu eter, care a fost identificată sub formă de picrat [17].

p-ANISIDINA (XXVII)

Se tratează 10 g p-nitranisol cu 10 g HCl concentrat şi se adaugă 10 cm^3 apă. Reacţia se face într-un balon prevăzut cu agitator şi refrigerent ascendent. Se introduc treptat 10 g pulbere de fier într-un interval de 2 ore. Reacţia are loc cu degajare de căldură. Pentru desăvîrşirea reducerii se continuă agitarea, încălzind uşor pe baia de apă timp de încă 4 ore.

După aceea se alcalinizează cu NaOH 30% şi se extrage p-anisidina (XXVII) cu eter etilic într-un perforator.

Prin distilarea soluţiei eterice, uscată în prealabil cu $CaCl_2$, se obţine p-anisidina, randamentul fiind de 87%.

Laboratorul de chimie organică,
Universitatea Victor Babeş, Cluj

К ВОПРОСУ О СИНТЕЗЕ АТЕБРИНА И ПЛАЗМОХИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В молекуле атебрина, как и в молекуле плазмохина, в акридиновом, соответственно в хинолиновом ядре, имеется радикал (I).

Этот радикал можно ввести с помощью одного из соединений (II), (III), (IV) или (V).

Исходным веществом для получения этих соединений является γ-ацетопропиловый спирт (VIII). Так как для синтеза этого спирта (VIII) необходимы дибромметан и ацетоуксусный (XI) эфир, вещества дорогие, то пытались получить его другим способом, указанным в схеме (XII) → (XIII) → (XIV) → (VIII), в котором исходным веществом является левулиновая кислота, полученная из крахмала.

Из (XIV) при избирательном бромировании можно было ожидать получения (XV), в действительности же было получено двубромистое производное (XVI).

Попытки избирательного окисления (XIV) → (VIII) также не привели ни к каким результатам.

Под действием фталевого ангидрида на диол (XIV) получается, вопреки ожиданию, сложный диэфир (XX). Из этого следует, что реакция Стефана не обладает специфичностью, которую ей приписывают.

Попытки добиться избирательного гидролиза сложного диэфира (XX) показали, что при мягких условиях он не гидролизируется, а при более энергичных имеет место полный гидролиз.

Для получения атебрина (XXIII) конденсируют 2-метокси-6, 9-дихлоракридин (XXI) с 1-диэтиламино-4-аминопентаном (II).

Для получения плазмохина (XXVI) конденсируют 6-метокси-8-аминохинолин (XXV) с 1-диэтиламино-4-оксипентаном (III).

Приводится новый метод восстановления *p*-нитроанизола в *p*-анизидин (XXVII) порошком железа и HCl, увеличивающий выход с 58% на 87%.

CONTRIBUTION AUX SYNTHÈSES DE L'ATÉBRINE ET DE LA PLASMOQUINE

(RÉSUMÉ)

Dans la molécule de l'atébrine, ainsi que dans la molécule de la plasmoquine, le radical (I) est greffé sur le noyau acridinique, respectivement quinoléinique.

L'introduction de ce radical est possible par l'intermédiaire de l'une des substances (II), (III), (IV) ou (V).

Pour l'obtention de ces substances, le point de départ est l'alcool γ-acétopropylique (VIII). Comme la synthèse de cet alcool (VIII) nécessite du dibromoéthane et de l'éther acétyl-acétique (XI), substances chères, on a essayé une autre voie d'obtention, indiquée dans le schéma: (XII) → (XIII) → (XIV) → (VIII), dont le point de départ est l'acide lévulique, obtenu à partir de l'amidon.

À partir de (XIV), on a espéré obtenir, par une bromuration sélective, le dérivé monobromé (XV), mais en réalité on obtient le dibromodérivé (XVI).

Les essais d'oxydation sélective (XIV) → (VIII) n'ont pas abouti aux résultats attendus.

Par l'action de l'anhydride phtalique sur le diole (XIV), on obtient exclusivement le diéther (XX). Il en résulte donc, que la réaction de Stephan n'a pas la spécificité qu'on lui attribue.

Des essais faits pour l'hydrolyse sélective du diéther (XX) ont démontré que dans des conditions moins sévères, l'hydrolyse n'a pas lieu, tandis que si les conditions sont plus énergiques, elle est totale.

Pour l'obtention de l'atébrine (XXIII), on a condensé la 2-méthoxy-6.9-dichloroacridine (XXI) avec le 1-diéthylamino-4-aminopentane (II).

Pour l'obtention de la plasmoquine (XXVI), on a condensé la 6-méthoxy-8-aminoquinoléine (XXV) avec le 1-diéthylamino-4-oxypentane (III).

On a également indiqué une méthode nouvelle de réduction du p-nitranisole en p-anisidine (XXVII) à l'aide de la poudre de Fe et HCl, en augmentant le rendement de 58% à 87%.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu şi V. Fărcăşan, *Despre acridone (XIV). Studii sintetice pentru obţinerea atebrinei*, în *Lucrările Sesiunii generale ştiinţifice din 2—12 iunie 1950*. Ed. Acad. R.P.R., Bucureşti, 1951, p. 461.
2. I. Tănăsescu şi M. Ionescu, Studii şi cercetări de chimie, t. 1, 1953, p. 19.
3. B. T. Mc Kenzie, *Organic Synthesis*. Londra, ed. a 2-a, vol. I, tirajul al 5-lea, p. 335.
4. L. Vanino, *Handbuch der präparativen Chemie*. Berlin, 1937, ed. a 3-a, vol. II, p. 171.
5. A. M. Berkenheim i D. F. Dankova, Jurnal obşcei himii, 1939, nr. 9, p. 924.
6. W. Perkin (jun.) u. C. P. Free, Berichte, 1886, nr. 19, p. 2 569.
7. A. Lipp, Berichte, 1889, nr. 22, p. 2 567.
8. P. G. Levene, A. L. Haller u. A. W. Walti, J. biol. Chem., 1927, t. 72, p. 591.
9. Verley, Bull. soc. chim. France, 1897, seria 3, vol. 17, p. 192.
10. Sabetay u. Naves, în Hans Meyer, *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*. Berlin, 1938, ed. a 6-a, p. 363.
11. N. D. Zelinski u. E. F. Dengin, Berichte, 1922, nr. 55, p. 3 357.
12. I. L. Knunjanz, G. W. Tschelinzew, E. D. Ossetrov u. S. W. Belewonskaja, Ctrbl. 1936, t. I, p. 1 111.
13. I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Ctrbl., 1929, t. I, p. 1 967.
14. O. I. Magidson u. A. M. Grigorowski, Berichte, 1936, nr. 69, p. 401.
15. I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Ctrbl., 1931, t. II, p. 3 043.
16. Harry S. Mosher, William H. Yanko a. Frank C. Whitmore, *Organic Synthesis*, vol. 27, p. 48.
17. Tchitchibabine et Charles Hoffmann, C.R. Acad. Sci., Paris, 1939, t. 208, p. 527.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

PRODUSE IMPORTANTE REZULTATE PRIN ACŢIUNEA CLORULUI ASUPRA UNOR SILICAŢI

PREPARAREA TETRACLORURII DE SILICIU DIN DIATOMIT *)

DE

P. SPACU, P. VOICHESCU şi A. OVANESIAN

Tetraclorura de siliciu are unele proprietăţi care determină întrebuinţarea sa din ce în ce mai mult, fie ca material de camuflare, fie la prepararea unor substanţe de mare importanţă tehnică, cum ar fi de exemplu siliconii. De aceea în literatura de specialitate se găsesc numeroase lucrări cu privire la prepararea acestui produs.

Sînt o serie de procedee prin care se prepară tetraclorura de siliciu. Astfel, se obţine prin clorurarea la temperatura de 1 100—1 150° a unui amestec de SiO_2 şi cărbune, brichetat cu gudron [1] şi [2]. S-a observat că temperatura de formare a $SiCl_4$ poate fi coborîtă cu aproximativ 250—300°, dacă se adaugă amestecului de SiO_2 şi cărbune, cloruri alcaline şi alcalino-pămîntoase, sau numai oxizi de aluminiu şi fier [3]. După alte procedee, se prepară $SiCl_4$ prin clorurarea ferosiliciului cu un conţinut mai mare de siliciu, tot la temperaturi ridicate [4]. Şi în sfîrşit, sînt şi procedee prin care se prepară $SiCl_4$, clorurîndu-se un amestec de silicaţi şi cărbune la temperatura de 830°, [5] şi [6], iar legarea amestecului în brichete făcîndu-se cu bitum şi păcură.

Noi ne-am îndreptat atenţia în direcţia obţinerii $SiCl_4$ în concordanţă cu posibilităţile industriale ale ţării noastre, astfel ca procedeul de laborator să fie uşor de transpus în procedeu industrial.

Bioxidul de siliciu şi unii silicaţi folosiţi ca materie primă nu sînt cei mai nimeriţi, deoarece pentru reducerea lor sînt necesare temperaturi ridicate. Apoi liantul folosit în preparativele anterioare pentru brichetarea amestecului nu ar fi cel mai potrivit, căci îndepărtarea uleiurilor volatile din liant (smoală, bitum etc.), necesită o distilare la presiune scăzută, cu aparate destul de complicate, ceea ce în industrie se evită pe cît posibil. De asemenea, nici ferosiliciul nu poate fi încă folosit la noi ca materie primă pentru prepararea tetraclorurii de siliciu.

Din considerente economice, am luat în studiu un procedeu care să clorureze un amestec de silicat şi cărbune.

Problema propusă trebuia să rezolve următoarele puncte:

---

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 25 mai 1955.

1. Să se găsească o materie primă, un silicat, care să îndeplinească caracteristicile:

a) Să conţină un procent bogat de silice şi, dacă este posibil, într-o formă cu suprafaţă mare de contact, fapt care determină o uşoară clorurare a Si la $SiCl_4$;

b) Să se găsească în cantităţi mari la noi în ţară, să fie uşor accesibilă şi uşor de manipulat.

2. Să se găsească un liant care să lege particulele din amestec şi care după îndepărtare să lase brichetele în stare poroasă.

3. Să se coboare temperatura de formare a $SiCl_4$ la minimum posibil.

Ne-am stabilit în primul rînd asupra unui silicat numit diatomit sau kiselgur, care îndeplineşte condiţiile cerute mai sus şi anume:

— este un silicat de aluminiu care conţine şi un procent redus de oxid de fier;

— conţine un procent bogat de silice, într-o formă activă, amorfă şi poroasă;

— se găseşte în cantităţi mari la noi în ţară. Este uşor exploatabil, fiind o rocă puţin dură şi nu necesită instalaţii complicate.

Impurităţile care se găsesc în cantităţi de cîteva procente sînt suficiente pentru a cataliza reacţia de formare a $SiCl_4$, astfel ca ea să aibă loc la o temperatură mult mai coborîtă decît în cazul că am folosi bioxid de siliciu curat.

Datorită faptului că este uşor de exploatat şi de manipulat cît şi prin faptul că este o rocă moale şi se macină uşor, costul diatomitului ca materie primă este foarte redus.

Ca liant am folosit leşia bisulfitică, produs ce rezultă ca deşeu în fabricile de hîrtie şi celuloză, care prin ardere dă un cărbune reactiv, capabil să amorseze reacţiile de reducere.

Pentru rezolvarea problemei noastre am executat o serie de determinări pe care le expunem în partea experimentală.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea tetraclorurii de siliciu necesită unele operaţii preliminare:

1. Analiza materiei prime (diatomit de Pătîrlagele)

Pierdere la calcinare	10,80 % (pe material calcinat)	
Bioxid de siliciu	82,65 »	92,66 %
Oxid de aluminiu.....	3,93 »	4,40 »
Oxid feric	1,62 »	1,81 »
Oxid de calciu	0,50 »	0,56 »
Nedozate, prin diferenţă	0,50 »	0,57 »
	100,00 %	100,00 %

2. Măcinarea şi deshidratarea diatomitului

Diatomitul măcinat fin a fost calcinat într-un cuptor electric la 500—600°C, pentru eliminarea umidităţii şi a apei legate chimic, apoi trecut prin sita de 900 ochiuri/cm².

3. Determinarea cenușei la cărbuni

Cocsul de petrol..... 1,2 %
Cărbune de lemn ..... 1 %

4. Prepararea amestecurilor și brichetarea lor

După cum rezultă din ecuația de formare a tetraclorurii de siliciu

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO \qquad \Delta H^{\circ}_{291} = + 8 \text{ Kcal/mol}$$

pentru fiecare moleculă gram de SiO_2 sînt necesari doi atomi-gram de carbon, ca bioxidul de siliciu să fie redus la siliciu elementar. Calculat la o sută părți amestec, teoretic, pentru fiecare 71,50 părți SiO_2 vor fi necesare 28,50 părți carbon. Avînd în vedere că atît cocsul cît și cărbunele de lemn conțin carbon curat de numai 94—95 %, restul pînă la sută fiind cenușă și substanțe volatile, în compoziția amestecului s-a luat proporția de 70 părți diatomit la 30 părți cărbune. Pentru calculul cantității de cărbune, s-a considerat diatomitul format numai din SiO_2 luîndu-se astfel un mic exces de cărbune.

S-au preparat următoarele amestecuri:

a) Amestec format din 70 părți diatomit calcinat + 30 părți cocs de petrol praf, trecut prin site de 900 ochiuri/cm² + 53 cm³ soluție de leșie bisulfitică cu $d = 1{,}24$.

Amestecul omogenizat a fost presat în brichete la presiunea de 6—7 kg/cm². Brichetele astfel preparate au fost uscate și încălzite progresiv timp de 20 de minute pînă la temperatura de 260—280° pentru eliminarea apei și pentru transformarea zaharurilor din leșia bisulfitică, în cărbune.

Pentru aflarea conținutului real de cărbune din brichete, s-au luat probe prin sondaj și, cantitățile cîntărite au fost calcinate la circa 950—1 000°, pînă ce s-a obținut un reziduu alb.

Amestec uscat..... 1,2658 g
Pierdere la calcinare ..... 0,3911 »
Procente de cărbune în brichete .... 30,90 %

b) Amestec format din 70 părți diatomit calcinat + 30 părți cărbune de lemn măcinat, trecut prin sita de 900 ochiuri/cm² + 65 cm³ leșie bisulfitică cu $d = 1{,}24$.

Amestecul bine omogenizat a fost brichetat la presiunea de 8—9 kg/cm², apoi brichetele au fost uscate mai întîi la 110° și apoi la 260—280° timp de 15—20 de minute.

Pentru aflarea conținutului de carbon în brichete, s-a repetat determinarea de la amestecul precedent.

Amestec uscat .....1,5320 g
Pierdere la calcinare .....0,4473 »
Procente de cărbune în brichete ....29,20 %

5. Clorurarea brichetelor

Operația de clorurare a fost executată cu o instalație a cărei schiță este arătată în figura 1.

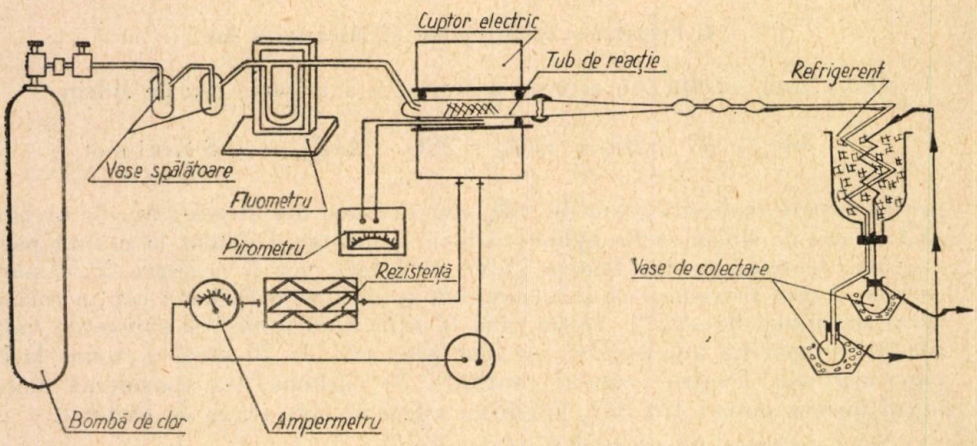


Fig. 1

În tablourile nr. 1 și 2 se reproduce cîte o fază din sinteza tetraclorurii de siliciu, folosind amestecurile *a*) și amestecurile *b*), brichetate.

Tabloul nr. 1 *)

Durata experienței		Variația temperaturii °C	Volumul clorului l/oră	Amperi	Observații
ore	minute				
11	45	60	4	3	
12	05	240	6	3	
12	25	400	6	3	
12	45	630	6	5	Începe formarea $FeCl_3$ și $AlCl_3$
13	00	730	4	3	Începe a se condensa $SiCl_4$ picurînd în vasele colectoare
13	40	750	4	3	
14	20	750	5	3	
14	40	750	4	3	
15	00	730	4	3	

Rezultat: s-au obținut 6,5 cm^3 $SiCl_4$

*) S-a folosit 25 g amestec brichetat *a*).

Tabloul nr. 2 *)

Durata experienței		Variația temperaturii °C	Volumul clorului l/oră	Amperi	Observații
ore	minute				
10	30	60	4	1	
10	55	130	4	3	
11	10	290	4	4	
11	20	410	5	4	Începe formarea $FeCl_3$ și $AlCl_3$
11	30	540	4	5	
11	55	640	4	4	
12	10	710	4	4	Începe a se aburi răcitorul
12	20	725	5	4	
12	25	730	5	4	Se condensează $SiCl_4$
13	00	730	5	4	
14	00	730	5	4	

Rezultat: s-au obținut 7 cm^3 $SiCl_4$

*) S-au folosit 25 g amestec brichetat *b*).

Aceste tablouri arată că formarea $SiCl_4$ are loc între 725 și 750°C.

Din seria noastră de încercări rezumăm în tabloul nr. 3 rezultatele celor două experiențe:

Tabloul nr. 3

Locul de origine a diatomitului	% de SiO_2 conținut de diatomit calcinat	grame de brichete	% de cărbune din brichete și felul cărbunelui	% de diatomit din brichete	Temperatura maximă de formare a $SiCl_4$	Durate temperaturii maxime ore	Temperatura maximă de formare a $SiCl_4$	Durata experienței ore	Volumul clorului utilizat în timpul experienței l/oră	Volumul clorului folosit în timpul formării $SiCl_4$ l/oră	Numărul de cm^3 de $SiCl_4$ rezultați	Randamentul de $SiCl_4$
Pătîrlagele	92,66	25	30 cocs	70	750°	1,20	730°	3,15	13,70	10,65	6,5	45,36
	92,66	25	30 cărbune de lemn	70	730°	1,35	725°	3,30	14	11,50	7	48,84

Tetraclorura de siliciu rezultată este un lichid incolor, cu nuanță slab gălbuie. Fierbe la 57,5°C. Fumegă la aer, iar cu amoniacul formează o ceață deasă albă.

Concluzii

Datele care exprimă rezultatele experiențelor noastre, ne conduc la următoarele concluzii:

1. Diatomitul este o rocă, care satisface toate condițiile ce ni le-am impus. Conține 92,66 % silice într-o stare activă, care prin reducere cu cărbune se transformă în siliciu elementar poros, ușor reacționabil cu clorul, fapt care determină și coborîrea punctului de formare a $SiCl_4$.

2. Atît cocsul de petrol, cît şi cărbunele de lemn, reacţionează la fel. După modul cum decurg reacţiile se pare însă că, utilizînd cărbune de lemn ca reducător, reacţia merge mai uşor, fapt care nu influenţează prea mult procesul de sinteză. Este preferabil a se lucra însă cu cocs, deoarece are punctul de aprindere mai ridicat, fapt ce garantează siguranţa uscării brichetelor.

3. Leşia bisulfitică este un liant foarte recomandat pentru brichetarea amestecului crud, deoarece depăşeşte cu mult calităţile altor lianţi. Pe lîngă că este foarte ieftină, prin calcinarea sa rezultă un cărbune uşor reacţionabil, menţinîndu-se totuşi materialul sub formă de brichete.

4. Temperatura de formare a $SiCl_4$ a putut fi coborîtă la 730—750°C, utilizînd diatomit ca materie primă silicioasă.

5. Datele experimentale arată că randamentul este încă mic, 46—49 %. Acest lucru se explică prin unele defecţiuni ale instalaţiei noastre: spaţiul cuptorului unde avea loc reducerea şi clorurarea propriu-zisă, a fost prea mic faţă de instalaţia de răcire şi condensare, fapt care determină pierderea unei cantităţi de $SiCl_4$.

6. Clorul fiind în cazul de faţă materia primă cea mai costisitoare, debitul său va trebui să fie bine studiat. Un curent prea repede de clor măreşte viteza de reacţie, dar urcă mult costul produsului finit şi uşurează trecerea în atmosferă a unei părţi de $SiCl_4$ care nu a putut fi condensat în răcitor. Deci, randamentul depinde şi de iuţeala de trimitere a clorului în spaţiul de reacţie.

7. Cuplînd fabricarea $SiCl_4$ cu fabricarea simultană a altor produse conţinînd clor, ca fosgen, clorură de aluminiu şi de fier etc., se poate îmbunătăţi factorul economic, coborînd mult preţul de cost al tetraclorurii de siliciu.

Problemele ridicate la punctele 5), 6) şi 7) vor forma obiectul cercetărilor noastre în viitor.

Laboratorul de chimie anorganică şi analitică,
Institutul politehnic, Bucureşti

ВАЖНЫЕ ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ ХЛОРА НА НЕКОТОРЫЕ СИЛИКАТЫ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО КРЕМНИЯ ИЗ ДИАТОМИТА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Авторы изучали метод приготовления четыреххлористого кремния, основанный на хлорировании какого-либо силиката в присутствии угля в качестве восстановителя.

Из экономических соображений, в соответствии с внутренними рессурсами страны, как сырье использовался диатомит, содержащий небольшое количество окиси железа.

В качестве связывающего вещества употреблялся бисульфитный щелок, получающийся как отброс на фабриках бумаги и целлюлозы.

Результаты опытов приводят к следующим заключениям:

Диатомит является очень подходящим материалом для приготовления четыреххлористого кремния. Будучи пористым он имеет большую поверхность контакта активного кремнезема, что дает возможность легкого восстановления, так как реакция хлорирования происходит при пониженной температуре (730—750°).

Бисульфитный щелок, употребляемый в качестве связующего для сырья, значительно превосходит по качеству другие связывающие материалы, которые употреблялись раньше, так как дает при обжиге легко реагирующий уголь, способный вызвать реакцию восстановления.

Выход 46—50%, полученный в лаборатории, является удовлетворительным, если принять во внимание некоторые недочеты установки, с которой работали.

PRODUITS IMPORTANTS RÉSULTANT DE L'ACTION DU CHLORE SUR CERTAINS SILICATES

LA PRÉPARATION DU TÉTRACHLORURE DE SILICIUM À PARTIR DE LA DIATOMITE

(RÉSUMÉ)

Les Auteurs ont étudié une méthode de préparation du tétrachlorure de silicium, méthode fondée sur la chloruration d'un silicate en présence de charbon, comme réducteur.

Pour des considérations économiques et en raison des resources du pays, la matière première a été une diatomite contenant des quantités réduites d'oxydes de fer. Le liant employé a été la lessive bisulfitique, déchet obtenu dans les manufactures de papier et de cellulose.

Les résultats expérimentaux ont permis les conclusions suivantes:

La diatomite est un matériel qui se prête fort bien à la préparation du tétrachlorure de silicium. Étant poreuse, elle possède une grande surface de contact et la silice en est plus active, ce qui conduit à une réduction plus facile. En même temps, la chloruration se produit à une température plus basse (730—750°C).

Les qualités de la lessive bisulfitique qui sert de liant pour le mélange des matières premières, surpassent celles des autres liants employés jusqu'à présent; sa combustion donne un charbon réactif capable d'amorcer les réactions de réduction.

Le rendement de 46—49 %, obtenu en laboratoire, est assez satisfaisant, si l'on tient compte de certains défauts de l'installation avec laquelle on a travaillé.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Oerstedt, Pogg. Ann., 1825, t. 5, p. 132.
2. P. P. Budnikov i E. I. Kreci, DAN, SSSR, 1936, t. III, p. 167.
3. *** München, D.R.P. 375713.
4. K. Adrianov, DAN, SSSR, 1940, t. 28, p. 66.
5. G. Spacu și P. Voichescu, Bul. soc. de științe, Cluj, 1938, t. IX, p. 65.
6. P. P. Budnikov i E. Silov, Z. angew. Chem., 1926, t. 39, p. 765.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

O NOUĂ METODĂ RAPIDĂ PENTRU DOZAREA GRAVIMETRICĂ A TALIULUI *)

DE

P. SPACU şi G. HLEVCA

Pentru elementul taliu există un număr mare de posibilităţi de determinare, atît gravimetrice şi volumetrice, cît şi fizico-chimice.

Dintre metodele gravimetrice clasice, cele mai importante pentru dozarea taliului monovalent sînt precipitarea cu cromat [1] şi [2], cu tioanilidă [3], cu iodură [2] şi cu mercaptobenztiazol [4], iar pentru dozarea taliului trivalent precipitarea cu hidroxizi [2], [5]. Dintre metodele gravimetrice moderne trebuie menţionate în special cele care se bazează pe precipitarea ionului hexaclorotalic cu ionul hexaminocromic [6] şi cu ionul hexaminocobaltic [7]. Ca metodă exclusivă de separare a taliului de celelalte elemente, se poate folosi precipitarea azotatului, sau mai bine a percloratului talos cu tiouree [8], sau metoda cu tioanilidă [3].

Taliul se poate doza electrogravimetric sub formă metalică [9], sau prin separare anodică sub formă de Tl_2O_3 [10], respectiv $Tl_2O_3 \cdot HF$ [11].

Taliul poate fi dozat volumetric atît cu ajutorul metodelor de precipitare, cît mai ales cu ajutorul metodelor oxidimetrice sau reductometrice, acestea bazîndu-se pe trecerea uşoară a Tl^{1+} în Tl^{3+} şi invers. Ca titrări de precipitare se folosesc cea cu iodură [12] şi cea cu cromat [13]; ca determinări oxidimetrice cea cu bromat [14], cu sulfat ceric [15], cu iodat [16], cu iod [17] şi oxidarea precipitatului de tioanilidă cu iod [18], iar ca determinări reductometrice cea cu iodură-tiosulfat [19] şi [20], sau iodură-arsenit [19], sau reducerea directă a taliului trivalent cu tiosulfat sau arsenit.

Ca titrări potenţiometrice pot fi executate aproape toate metodele de oxidare şi de reducere, ca metoda cu sulfat ceric [15], cu bromat [21], cu iodat [22] şi [23], cu clorat [24], cu hipobromit [25], cu iodură-tiosulfat sau iodură-arsenit [26], cu tiosulfat [27], cu triclorură de titan [21], cu iodură de potasiu [28], cu tioanilidă-iod [29].

Ca metodă conductometrică se pretează titrarea prin precipitare cu cromat [30].

Pentru determinarea cantităţilor mici de taliu sînt potrivite o serie de procedee dintre cele enumerate mai sus, ca de exemplu determinarea cu cromat, cu iodură, cu tioanilidă (mai ales ca microtitrare potenţiometrică), apoi diferite metode volumetrice, iar ca micrometode speciale se folosesc cele colorimetrice, coloraţia

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 25 mai 1955.

violetă a soluţiei de iod în sulfură de carbon [31], coloraţia albastră a soluţiei iodamidonate [32] etc., şi cele nefelometrice, ca acea bazată pe formarea unei tulbureli galbene cu acid fosfomolibdic [33].

Taliul poate fi dozat şi polarografic şi prin analiză spectrală (spectru de arc, de flăcări sau de scîntei şi spectru de raze X).

Metodele clasice pentru dozarea taliului monovalent cu reactivi anorganici ca cromatul de potasiu, iodura de potasiu etc., sînt migăloase, deoarece combinaţiile respective ale taliului sînt destul de solubile.

Noi am observat că taliul monovalent formează cu sarea lui Reinecke, $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, combinaţia complexă tetratiocianatodiamminocromiat de taliu, $Tl[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, sub forma unui precipitat roz cristalin, greu solubil.

Faptul că acest precipitat se formează şi în soluţii diluate, ne-a condus la elaborarea unei metode gravimetrice noi, care are avantajul de a fi rapidă, precisă (Tl intră cu 39,1 % în complex) şi de a permite dozarea taliului în prezenţa altor elemente pe care le însoţeşte în natură, ca Zn, Al etc. De asemenea reactivul este ieftin şi uşor de preparat.

Modul de lucru

Soluţia neutră, slab alcalină sau de preferinţă acidă, care conţine 10—100 mg taliu sub forma unei sări monovalente solubile, se diluează la 20—150 cm^3 şi se încălzeşte aproape de fierbere. Apoi se adaugă picătură cu picătură dintr-o soluţie de reactiv proaspăt preparată (dizolvat şi filtrat), care conţine 35 g $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$. H_2O/l, agitîndu-se continuu pînă ce soluţia se colorează în roşu, indicînd prezenţa unui exces de reactiv. Soluţia este lăsată să stea 20 de minute şi apoi se răceşte complet într-un cristalizor cu apă timp de 10—15 minute. Se filtrează la trompa de apă printr-un creuzet filtrant A_2 sau B_2, se aduce tot precipitatul în creuzet cu ajutorul unei baghete cu cauciuc şi totodată se spală de 3—4 ori cu cîte 2—3 cm^3 dintr-o soluţie spălătoare care conţine 15 g reactiv/l. Apoi se spală de 3 ori cu cîte 3 cm^3 de alcool şi de 3 ori cu cîte 2 cm^3 de eter, se ţine 20 de minute în exsicator cu vid şi se cîntăreşte.

Factorul de transformare pentru taliu este $F = 0{,}39099$ şi $\log F = \bar{1}{,}59215$.

Tabloul nr. 1 dă cîteva rezultate obţinute după metoda noastră.

Tabloul nr. 1

Tl_2SO_4		$Tl[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ cîntărit	Tl_2SO_4 găsit	Diferenţa
cm^3	g			
10	0,012177	0,0251	0,012120	−0,000057
10	0,012177	0,0250	0,012075	−0,000102
10	0,012177	0,0252	0,012168	−0,000009
10	0,012177	0,0250	0,012075	−0,000102
10	0,012177	0,0252	0,012168	−0,000009
10	0,012177	0,0251	0,012120	−0,000057
10	0,012177	0,0252	0,012168	−0,000009

Reducerea taliului trivalent

Dacă soluţia conţine o sare a taliului trivalent, ea se transformă în sulfat prin evaporare la sec cu acid sulfuric şi apoi se reduce cu ajutorul unui curent de bioxid de sulf. Excesul de SO_2 se elimină prin fierbere şi apoi se lucrează ca mai sus. Reducerea se mai poate face şi cu apă oxigenată.

Dozarea taliului în prezența altor elemente

Taliul se poate doza, după această metodă, în prezența elementelor care îl însoțesc în natură și în prezența altor elemente mai frecvente, datorită faptului că nu formează complecși și că precipitarea lui este cantitativă într-un domeniu de pH foarte întins, ceea ce permite să se varieze condițiile de precipitare. Trebuie să se evite numai un mediu prea puternic alcalin, care produce descompunerea reactivului cu formarea de hidroxid de crom. De asemenea trebuie să se îndepărteze în prealabil oxidanții puternici ca permanganatul de potasiu, apa oxigenată etc., deoarece reactivul are proprietăți reducătoare.

Astfel separarea taliului de ionii metalelor alcaline și alcalino-pământoase precum și de ionii Mg^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Ti^{4+}, Th^{4+}, VO_3^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, UO_2^{2+}, AsO_2^-, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} este cantitativă în mediu neutru sau mai bine în soluția acetică sau clorhidrică, mai ales în cazul ionilor care au tendința de a hidroliza.

În prezența altor ioni, care precipită cu reactivul în mediu amoniacal sau neutru, ca de exemplu Zn^{2+}, separarea se face în mediu slab acid.

Ionii Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} care precipită cu reactivul în orice mediu, se blochează în prealabil sub formă de cianuri complexe, evitîndu-se însă un exces prea mare de cianură pentru a nu face mediul prea alcalin.

Ionii Sb^{3+} și Bi^{3+} care hidrolizează în mediu neutru și alcalin și precipită cu reactivul în mediu acid, se blochează în prealabil cu tartrat acid de sodiu.

Separarea taliului de plumb este mai anevoioasă. Plumbul se blochează în prealabil cu tiosulfat de sodiu în exces și se adaugă cîte 5 cm³ de alcool de fiecare 20 cm³ de soluție; apoi se precipită taliul la cald în mod obișnuit. După 5 minute se mai adaugă cîte 10—15 cm³ de alcool de fiecare 30 cm³ soluție și se lasă să stea într-un vas cu apă rece timp de 15—20 de minute. Se filtrează printr-un creuzet filtrant și se spală de 7—8 ori cu soluție spălătoare obișnuită, pentru a îndepărta plumbul și la urmă cu alcool și eter. Rezultatele sînt totuși prea mari (tabloul nr. 2).

Tabloul nr. 2

Tl_2SO_4		Substanțe străine adăugate	$Tl[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ cîntărit	Tl_2SO_4 găsit	Diferența
cm³	g				
10	0,012177	0,5 g $ZnSO_4.7H_2O$	0,0252	0,012168	−0,000009
10	0,012177	0,5 g $Al(NO_3)_3.9H_2O$	0,0251	0,012120	−0,000057
10	0,012177	0,1 g $KCrSO_4.12H_2O$	0,0250	0,012075	−0,000102
		0,1 g $NiSO_4.7H_2O$			
		0,1 g $MgSO_4.7H_2O$			
		0,1 g $MnCl_2.4H_2O$			
10	0,012177	0,4 g $CuSO_4.5H_2O$	0,0253	0,012216	+0,000039
10	0,012177	0,1 g $AgNO_3$	0,0253	0,012216	+0,000039
		0,1 g $Hg(NO_3)_2$			
		0,1 g $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$			
		0,1 g $CuSO_4.5H_2O$			
10	0,012177	0,1 g K_3AsO_3	0,0251	0,012120	−0,000057
		0,1 g Na_3AsO_4			
		0,1 g $(NH_4)_2HPO_4$			
10	0,012177	0,1 g $BiCl_3$	0,0252	0,012120	−0,000009
		3 g $NaHC_4O_6$			
10	0,012177	0,1 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$	0,0252	0,012120	−0,000009
10	0,12177	0,1 g $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$	0,0266	0,012845	+0,000668
10	0,12177	0,1 g $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$	0,0270	0,013037	+0,000860

Este de observat că la toate separările taliului de alţi ioni, precipitatul trebuie spălat cu soluţia spălătoare cel puţin de 5—6 ori, pentru a-i îndepărta complet. In cazul separării taliului de ionii blocaţi ca cianuri complexe primele 2—3 porţiuni de soluţie spălătoare trebuie să conţină cianură de potasiu 1 %.

Concluzii

Metoda expusă prezintă o serie de avantaje faţă de metodele date în literatură.

1. Greutatea moleculară mare a compusului dă un factor de transformare avantajos, mărind astfel exactitatea metodei.
2. Solubilitatea foarte redusă a precipitatului, mult mai mică decît în cazul TlI sau Tl_2CrO_4, măreşte sensibilitatea metodei şi uşurează condiţiile de lucru.
3. Precipitarea taliului se poate face cantitativ într-un domeniu foarte întins de pH, atît în mediu acid şi neutru, cît şi în mediu slab alcalin.
4. Separarea cantitativă foarte simplă a taliului de alţi ioni, ceea ce nu permit metodele date în literatură. Numai în cazul plumbului, separarea prin dozarea directă a taliului cu ajutorul acestei metode nu este netă şi atunci este preferabil să se separe întîi fie taliul ca $TlClO_4$. $4SC(NH_2)_2$ [8], sau cu tioanilidă [3], fie plumbul ca sulfit de plumb în mediu alcoolic [34].
5. Metoda este rapidă, putînd fi executată în 60—70 de minute.
6. Reactivul întrebuinţat este ieftin şi uşor de preparat [35].

Laboratorul de chimie anorganică şi analitică,
Institutul politehnic, Bucureşti

НОВЫЙ БЫСТРЫЙ МЕТОД ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе авторы дают быстрый и точный метод весового определения таллия в виде комплексного соединения

$$Tl[Cr(SCN)_4(NH_3)_2].$$

Раствор какой-либо соли одновалентного таллия обрабатывается водным 3,5% раствором тетрароданистодиаминохромовокислого аммония.

Осадок собирается в фильтровальный тигель, промывается водой, содержащей 1,5% реактива, затем спиртом и наконец эфиром, высушивается в вакууме и взвешивается.

Этот метод, кроме быстроты и точности, имеет еще то большое преимущество, что позволяет вести осаждение в кислой, нейтральной или слабо щелочной среде, давая возможность прямого количественного определения таллия в присутствии почти всех ионов, кроме ионов свинца.

UNE NOUVELLE MÉTHODE RAPIDE DE DÉTERMINATION GRAVIMÉTRIQUE DU THALLIUM

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail, les Auteurs exposent une méthode rapide et précise de dosage gravimétrique du thallium, sous forme de

$$Tl[Cr(SCN)_4(NH_3)_2].$$

La solution d'un sel de thallium monovalent est traitée par une solution aqueuse à 3,5 % de tétrathiocyanatodiammino-chromiate d'ammonium.

Le précipité est passé à travers un creuset filtrant, puis lavé avec une solution aqueuse contenant 1,5 % de réactif, ensuite avec de l'alcool et enfin avec de l'éther éthylique. On sèche dans le vide et on pèse.

Cette méthode, rapide et précise, offre l'avantage de permettre la précipitation du thallium en milieu acide, neutre ou faiblement alcalin, et de permettre le dosage direct du thallium en présence de la plupart des ions, excepté le plomb.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Moser u. A. Brukl, Monatsh., 1926, t. 47, p. 709.
2. F. Mach u. W. Lepper, Z. anal. Chem., 1926, t. 68, p. 38.
3. R. Berg u. E. S. Fahrenkamp, Z. anal. Chem., 1937, t. 109, p. 305.
4. G. Spacu u. M. Kuraş, Z. anal. Chem., 1936, t. 104, p. 90.
5. P. H. Browning, Ind. eng. Chem. anal., 1932, ed. a 4-a, p. 417.
6. G. Spacu et A. Pop, Bull. Sec. Scient. Acad. Roum., 1941, t. 23, p. 297.
7. G. Spacu u. A. Pop, Z. anal. chem., 1940, t. 120, p. 322.
8. C. Mahr u. H. Ohle, Z. anal. chem., 1938—1939, t. 115, p. 255.
9. G. W. Morden, J. Am. Chem. Soc., 1909, t. 31, p. 1 045.
10. W. Dieterle, Z. Electroch., 1923, t. 29, p. 493.
11. A. Jilek et J. Lucas, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie, 1929, t. 1, p. 417; Chem. Listy, 1930, t. 24, p. 223 şi 245.
12. A. I. Bogorodski i Al. Trotţki, Jurnal obscei himii, 1931, t. 1, p. 895.
13. E. Rupp, Z. anorg. Chem., 1902, t. 33, p. 156.
14. E. Zintl u. G. Rienäcker, Z. anorg. chem., 1902, t. 33, p. 156.
15. H. H. Willard a. P. Young, J. Am. Chem. Soc., 1930, t. 52, p. 36 şi 40
16. E. H. Swift a. C. S. Garner, J. Am. Chem. Soc., 1936, t. 58, p. 115.
17. M. W. Trotţki, Jurnal obscei himii, 1931, t. 1, p. 1 086.
18. R. Berg u. E. S. Fahrenkamp, Z. anal. Chem., 1937, t. 109, p. 314.
19. F. Ciuta, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie, 1935, t. 7, p. 42.
20. S. S. Nametkin i. N. Melnikov, C.R. Akad. SSSR, 1935, t. 1, p. 231.
21. E. Zintl u. G. Rienäcker, Z. anorg. Chem., 1926, t. 153, p. 277.
22. B. Singh a. I. Ilahi, J. Indian chem. Soc., 1936, t. 13, p. 717.
23. G. Spacu et P. Spacu, Bull. Sec. Scient. Acad. Roum., 1944, t. 26, p. 162.
24. B. Singh a. S. Sinh, J. Indian chem. Soc., 1939, t. 16, p. 27.
25. O. Tomicek a. M. Iaşek, J. Am. Chem. Soc., 1935, t. 57, p. 2 409.
26. W. R. A. Hollens a. J. F. Spencer, Analyst, 1935, t. 60, p. 672.
27. F. Ciuta, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie, 1934, t. 6, p. 383.
28. I. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim., 1922, t. 41, p. 189.
29. R. Berg u. E. S. Fahrenkamp, Microchem. Acta, 1932, t. 1, p. 642.
30. E. Rother u. G. Jander, Ang. Chem., 1930, t. 43, p. 932.
31. P. A. Shav, Ind. eng. Chem. anal., 1933, t. 5, p. 93.
32. L. A. Haddock, Analyst, 1935, t. 60, p. 394.
33. F. Pawelka u. H. Marth, Microchemie, 1932, t. 11, p. 30.
34. P. Spacu şi G. Hlevca, Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. 5, nr. 1—4, ianuarie-decembrie, 1953, p. 93.
35. F. Gaspary Arnal José M., Anales fis. y quim., 1947, t. 43, p. 439.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

REDUCEREA TENSIUNII INTERFACIALE APĂ-ŢIŢEI *)

DE

V. CERCHEZ şi G. NEGOESCU

Fenomenele de suprafaţă joacă un rol însemnat în extracţia şi prelucrarea ţiţeiului, precum şi în aplicaţiile industriale ale derivaţilor săi.

Atît în cazul punerii în producţie a sondelor, cît şi în general în cazul circulaţiei lichidelor prin mediul poros al rocii, presiunea de eliminare a apei din spaţiile capilare este cu atît mai redusă cu cît tensiunea interfacială apă-ţiţei este mai mică.

Formarea şi desfacerea emulsiilor de ţiţei este legată de tensiunea interfacială apă-ţiţei şi de variaţiile pe care le suferă.

După cum, prin măsurări succesive de tensiune interfacială se poate urmări dispariţia treptată a unei impurităţi dintr-un distilat în cursul unui proces de rafinare, tot aşa tensiunea interfacială ne poate informa asupra alterării unui produs rafinat în cursul întrebuinţării.

Această alterare care se manifestă în mod special prin oxidare dă naştere şi la compuşi acizi care scad în mod simţitor tensiunea interfacială.

Tensiunea interfacială este în relaţie directă cu tendinţa unui ulei de a forma în timpul serviciului emulsii în contact cu apa. Cu cît tensiunea interfacială este mai redusă, cu atît va exista tendinţa ca emulsia să se formeze mai uşor şi să fie mai stabilă.

Interfaţa ulei-metal este comparabilă cu interfaţa ulei-soluţie apoasă, grupările active conţinute în ulei fiind atrase de metal. În aceste condiţii chiar dacă filmul de ulei este distrus mai rămîne încă un strat de grosime moleculară care să asigure ungerea. În cele ce urmează ne vom ocupa mai ales de tensiunea interfacială apă- ţiţei şi despre mijloacele de a o reduce.

L. Gurvici [1] a fost printre primii cercetători care a efectuat măsurători de tensiune interfacială apă-ţiţei, folosind o pipetă stalagmometrică. Rezultatele sale sînt cuprinse în tabloul nr. 1.

Se observă că trecînd de la fracţiunile uşoare la cele grele, tensiunea superficială creşte, iar cea interfacială scade. În cazul ţiţeiurilor, tensiunea interfacială variază între 17 şi 27 dyne/cm.

Gurvici observă că influenţa greutăţii moleculare intervine aici, alături de alţi factori, cum ar fi spre exemplu: structura chimică a hidrocarburilor, diversele impurităţi etc.

---

*) Lucrare prezentată de academician C. D. Neniţescu în Sesiunea generală ştiinţifică a Academiei R.P.R. din 27 iunie—2 iulie 1955.

Tabloul nr. 1

Produse	Greutatea specifică	Tensiunea superficială fără aer	Tensiunea interfacială fără apă
Ţiţei de Sonrachany	0,797	25,8	27,8
Ţiţei de Balachany	0,875	28,9	27,1
Ţiţei de Bibi-Eybat	0,880	29,2	22,0
Ţiţei de Binagady	0,932	31,0	19,0
Ţiţei de Insula Sfîntă	0,918	30,7	17,3
Benzină	0,714	20,4	49,6
Benzină	0,740	21,9	46,2
Kerosin nepurificat	0,826	26,7	35,5
Kerosin purificat	0,824	26,1	42,4
Ulei de iluminat greu pur	0,861	29,3	39,8
Ulei Spindel curat	0,894	31,8	28,9
Ulei de maşină nepurificat	0,912	36,0	31,9
Ulei de maşină purificat	0,909	35,7	34,0
Ulei de cilindru purificat	0,916	35,7	27,9
Acizi naftenici din Kerosin I. A. 224	0,961	31,8	1,88

Prezenţa răşinilor şi a acizilor naftenici scade mult tensiunea interfacială apă-ţiţei, aşa încît tensiunea interfacială a unui distilat este întotdeauna inferioară aceleia a rafinatului corespunzător.

G u r v i c i menţionează în lucrarea sa, că tensiunea interfacială dintre apă şi diverse produse petroliere este redusă în mod considerabil, atunci cînd se dizolvă acizi sulfonici în apă. Rezultate asemănătoare se obţin şi cu săpunuri naftenice. Pe cîtă vreme, însă, în cazul acizilor sulfonici tensiunea interfacială a benzinii, lampantului şi uleiului de fuse faţă de apă este aproape aceeaşi, în cazul săpunurilor naftenice tensiunea interfacială a benzinii este mult mai mică decît aceea a lampantului sau a uleiului de fuse.

Reducerea tensiunii interfaciale apă-ţiţei sub influenţa diverselor adaosuri a făcut obiectul unui articol apărut de curînd [2]. Drept adaosuri se folosesc acizi sulfonici şi săpunurile naftenice. După acest articol, în cazul adaosurilor de săpunuri naftenice, efectul depinde de natura ţiţeiului. Cea mai mare reducere a tensiunii interfaciale s-a obţinut sub influenţa acizilor sulfonici în sistemul ţiţei-apă de zăcămînt, acizii sulfonici fiind introduşi în cantitate mai mică decît leşiile naftenice.

În general în sistemul apă distilată-ţiţei tensiunea interfacială este mai mare decît în sistemul apă de zăcămînt-ţiţei.

Articolul precizează că cele mai bune rezultate de reducere a tensiunii interfaciale pînă la 5,8 dyne/cm, au fost obţinute cu adaosuri de 0,8—1 % acizi sulfonici. Cu leşii naftenice s-a ajuns pînă la 6,95 dyne/cm, adaosurile variind între 2—10 %.

★

Pentru a înţelege mecanismul după care se produce reducerea tensiunii interfaciale apă-ţiţei, trebuie să ţinem seamă de următoarele consideraţii. Între moleculele unui lichid acţionează forţe de coeziune. Moleculele din straturile interioare ale lichidului sînt înconjurate din toate părţile de acelaşi fel de molecule, prin urmare, forţele de atracţie care acţionează din toate părţile asupra unei molecule se anulează reciproc.

Asupra stratului superficial acționează însă numai forțele de atracție din partea straturilor inferioare, din care cauză moleculele stratului superficial, par să fie atrase în interiorul lichidului. Atunci cînd se dizolvă o substanță oarecare într-un lichid tensiunea superficială variază. Substanțele care produc scăderea tensiunii superficiale sînt absorbite în stratul superficial, găsindu-se acolo în concentrație mai mare decît în restul soluției. Aglomerarea substanțelor polare la interfețe produc scăderea tensiunii superficiale. Substanțele care măresc tensiunea superficială prezintă în stratul superficial o concentrație mai mică decît în restul soluției.

Studiul cantitativ al fenomenului se poate face cu ajutorul formulei lui Gibbs. Dacă se notează cu C, concentrația substanței dizolvate în soluție, cu σ tensiunea superficială și cu G, excesul substanței dizolvate în stratul superficial, atunci se poate scrie

$$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc},$$

$\frac{d\sigma}{dc}$ reprezintă variația tensiunii superficiale a soluției în funcție de concentrație.

În cazul cînd σ scade cu creșterea concentrației, $\frac{d\sigma}{dc}$ este negativ și G este pozitiv, adică substanța dizolvată în stratul superficial se găsește într-o concentrație mai mare, decît în restul soluției. Din contră dacă $\frac{d\sigma}{dc}$ este pozitiv, G este negativ, ceea ce înseamnă că substanța dizolvată în stratul superficial se găsește acolo într-o concentrație mai mică decît în restul soluției.

★

În experiențele noastre am încercat mai întîi să folosim o pipetă stalagmometrică cu vîrful întors, dispozitivul indicat atît de Gurvici cît și de articolul din revista poloneză. Totuși, neavînd posibilitatea să construim o asemenea pipetă care să ducă la rezultate concludente, am adaptat pentru lucru tensiometrul Lecompte du Nöny [3] care ne-a dat rezultate mulțumitoare.

Toate determinările au fost făcute la temperatura de 20°C.

Se știe că pH-ul soluției influențează tensiunea interfacială față de țițeiși distilate. În lucrarea noastră nu s-a ținut seamă de pH-ul soluțiilor, deoarece am lucrat de cele mai multe ori cu apă distilată. În cazul apelor de zăcămînt s-au făcut analizele lor.

În ceea ce privește variația tensiunii interfaciale în timp, determinările au fost întotdeauna făcute imediat, socotind că aceasta ar fi valoarea tensiunii interfaciale care ne interesează — observîndu-se totuși că tensiunea interfacială variază în raport cu timpul — deoarece substanțele capilar-active se ridică la suprafața soluției și se orientează.

Înainte de a examina modul cum variază tensiunea interfacială apă-țiței sub influența diverselor adaosuri, am făcut determinări de tensiune interfacială pentru mai multe probe de țiței (tabloul nr. 2).

Pentru a avea un termen de comparație am determinat și tensiunea interfacială apă-benzen. După M. F. Mircink [4] valoarea tensiunii interfaciale apă-benzen la 20°C este 32,6 dyne/cm, noi am găsit 32,2.

Tabloul nr. 2

Probele de ţiţei	Tensiunea superficială	Tensiunea interfacială faţă de	
		apă distilată	apă de zăcămînt
Benzen	—	32,2	—
Ţiţei nr. 1 iniţial (ţiţei parafinos Meotic II)	31,5	7,0	4,5
Ţiţei nr. 1 după centrifugare	32,0	30,0	22,0
Ţiţei nr. 2 (ţiţei neparafinos Drader)	29,0	22,0	5,0
Ţiţei nr. 3 (ţiţei semiparafinos Meotic I)	31,0	26,0	6,5
Ţiţei nr. 4 (ţiţei parafinos Sarmaţian)	32,8	31,5	6,5
Ţiţei nr. 5 (ţiţei parafinos Meotic)	32,7	13,5	—
Ţiţei nr. 6 (ţiţei Oligocen)	32,3	12,3	—
Ţiţei nr. 7 (ţiţei parafinos Sarmaţian III)	30,5	31,5	27,0
Ţiţei nr. 8 (ţiţei parafinos Sarmaţian I)	—	32,0	—
Ţiţei nr. 9 (ţiţei parafinos Meotic)	—	32,0	26,0
Ţiţei nr. 10 (ţiţei parafinos Sarmaţian III)	31,8	32,0	36,0
Ţiţei nr. 11 (ţiţei parafinos Sarmaţian I)	30,5	31,6	32,5
Ţiţei nr. 12 (ţiţei parafinos Meotic)	30,5	30,5	—

De la primele determinări am constatat că ţiţeiurile cu care lucram prezentau o tensiune interfacială foarte scăzută faţă de datele existente în literatură. Într-adevăr, G u r v i c i indică valori cuprinse între 17 şi 27 dyne/cm, iar articolul polonez 24 dyne/cm, în timp ce valorile găsite de noi erau cuprinse între 7 şi 19 dyne/cm. Constatînd că ţiţeiurile cu care am experimentat erau emulsionate ne-am întrebat dacă nu cumva valorile neobişnuit de mici găsite, n-ar fi datorite tocmai acestui fapt. Pentru a verifica această presupunere am centrifugat un ţiţei emulsionat care ne dăduse valoarea de 7 dyne/cm. După acest tratament tensiunea interfacială a ţiţeiului a crescut la 30 dyne/cm, ceea ce a verificat presupunerile noastre.

În consecinţă, pentru determinările următoare am căutat să alegem numai ţiţeiuri lipsite de apă şi impurităţi, puritatea lor fiind verificată prin dozarea apei şi a clorurilor.

Ţiţei nr. 7; nu are clor, nu are apă
» » 8; un are clor, nu are apă
» » 9; conţine 0,0021 g Cl %, urme de apă
» » 10; nu are clor, nu are apă
» » 11; nu are clor, nu are apă
» » 12; conţine 0,17 g Cl %, 5 % apă.

Alegînd ţiţeiuri care nu conţineau apă şi cloruri am găsit pentru tensiunea interfacială ţiţei-apă distilată valorile 31,5—32,0 dyne/cm, practic egale cu acelea ale benzenului. Observăm că în experienţele noastre, spre deosebire de ceea ce se menţionează în literatură, ţiţeiurile lipsite de apă şi cloruri au prezentat aceleaşi valori pentru tensiunea interfacială. Urmează să verificăm pe un număr mai mare de ţiţeiuri dacă aceste rezultate se reproduc şi în alte cazuri şi dacă rezultatele diferite obţinute de alţi autori nu s-ar datora numai impurităţilor prezente.

De altfel, determinarea tensiunii interfaciale constituie un mijloc de a aprecia puritatea unui ţiţei.

Am mai făcut determinări de tensiune interfacială și pentru o serie de alte produse petroliere (tabloul nr. 3).

Tabloul nr. 3

Produsul	Tensiunea superficială	Tensiunea interfacială
Motorină	31,8	21,0
Ulei 109	35,2	7,0
Ulei 205	36,3	7,5
Ulei 219	37,0	7,0
Ulei 305	37,0	27,5
Ulei 316	41,5	18,0
Ulei 413	36,5	22,0
Acizi naftenici impuri	36,3	15,0
Acizi naftenici purificați (acid 240 mg KOH)	36,5	6,5

Se constată că diversele uleiuri prezintă valori deosebite în ceea ce privește tensiunea interfacială, în timp ce tensiunea superficială prezintă diferențe mult mai mici. În cazul uleiurilor de uns, diferențele dintre valorile tensiunii interfaciale sînt întrucîtva în legătură cu natura uleiului din cele 4 grupe. Acizii naftenici prezintă o tensiune interfacială mai mică decît diversele fracțiuni petroliere, și deși am lucrat cu acizi avînd un indice de aciditate apropiat, nu am putut însă reproduce valoarea de 1,88 dyne/cm găsită de G u r v i c i.

Pentru reducerea tensiunii interfaciale am oprit alegerea noastră asupra unui mic număr de substanțe ușor accesibile și preparate în cantitate mare. Am folosit astfel:

— acizi sulfonici,
— sulfonați de sodiu,
— leșii naftenice,
— ulei de ricin sulfonat.

Acizii sulfonici și sulfonații de sodiu pe care i-am folosit sînt preparați în mod curent în industria noastră de petrol, servind la dezemulsionarea țițeiurilor. Leșiile naftenice sînt obținute în cantități mari în cursul rafinării uleiurilor.

Uleiul de ricin sulfonat este preparat de asemenea în cantitate industrială.

Avînd în vedere că la țițeiuri proprietățile fizice și compoziția chimică diferă de la o probă la alta, am ales o substanță de referință, mereu aceeași, față de care am experimentat de asemenea efectul adaosurilor pe care le-am folosit. Substanța aceasta a fost benzenul chimic pur. În consecință, în fiecare tablou se găsește o coloană corespunzătoare determinărilor făcute cu benzen.

Pentru a elimina o cauză de erori datorită unei variații de compoziție, am lucrat cu apă distilată în loc de apă de conductă.

În unele cazuri am făcut determinări de tensiune superficială.

Concentrațiile soluțiilor sînt date în cm^3 soluții detergent la cm^3 soluție diluată.

I. ÎNCERCĂRI DE REDUCERE A TENSIUNII INTERFACIALE CU ADAOSURI DE LEȘII NAFTENICE

Am lucrat cu două probe de leșii de ulei pe care le-am notat prin literele *A* și *B*.

Leşia *A*

Experienţe cu apă distilată

Am folosit ţiţeiurile nr. 2 şi 3 variind concentraţia leşiilor naftenice de la 1 la 10 %.

Tabloul nr. 4

Concentraţia leşiilor naftenice *A* în apă distilată	Tensiunea superficială	Tensiunea interfacială faţă de		
		benzen	ţiţei nr. 2	ţiţei nr. 3
Apă distilată	72,2	32,2	22,0	26,0
1 % leşii naftenice *A*	47,0	22,3	20,8	18,0
2 % leşii naftenice *A*	44,5	19,5	20,0	15,2
3 % leşii naftenice *A*	43,0	18,5	18,2	13,5
4 % leşii naftenice *A*	41,5	17,5	16,2	11,5
5 % leşii naftenice *A*	40,8	17,0	15,0	10,9
6 % leşii naftenice *A*	40,0	16,3	13,5	10,0
7 % leşii naftenice *A*	39,3	15,5	11,5	9,5
8 % leşii naftenice *A*	39,0	15,0	11,3	9,2
9 % leşii naftenice *A*	38,8	14,8	10,5	10,3
10 % leşii naftenice *A*	38,3	14,5	10,0	10,8

Din datele expuse în tabloul nr. 4 rezultă că sub influenţa adaosurilor de leşie naftenică tensiunea interfacială ţiţei-apă distilată înregistrează o scădere, trecînd de la 22, respectiv 26 dyne/cm la 10 dyne/cm.

Experienţe cu ape de zăcămînt

În cazul apelor de zăcămînt, adaosurile de leşii naftenice produc efecte diferite. Cînd se face amestecul se formează un precipitat sau o tulbureală datorită formării de naftenaţi de calciu. Dăm în tabloul nr. 5 analiza apelor de zăcămînt, rezultatele fiind exprimate în g la 100 cm^3 soluţie.

Tabloul nr. 5

Ape de zăcămînt nr.	$Fe_2O_3 + A_2O_3$	CaO	MgO	Cl	Tensiunea superficială
1	0,0104	0,802	0,257	6,68	62,0
2	0,004	0,044	0,057	0,843	50,5
3	0,0186	0,644	0,235	0,72	47,2
4	0,2844	1,12	0,192	8,51	59,5
5	0,019	0,483	0,128	5,871	53,0
7	0,017	1,658	0,224	11,58	70,1
9	0,012	0,812	0,0865	9,64	60,0
10	0,0048	0,256	0,063	2,66	66,0
11	0,0056	0,385	0,139	3,85	77,0

Diversele ape de zăcămînt prezintă un conţinut de oxid de calciu variind între 0,4 şi 1,6 g la 100 cm^3 soluţie. Experimentîndu-se cu ţiţeiurile nr. 2 şi 3 faţă de apele de zăcămînt respective, s-au obţinut rezultatele care sînt arătate în tablourile nr. 6 şi 7.

Tabloul nr. 6

Conc. de leșii naftenice *A* în apa de zăcămînt nr. 2	Tensiunea interfacială față de	
	benzen	țiței nr. 2
Apă de zăcămînt nr. 2.....	16,3	5,0
1 % leșii naftenice *A*	11,5	9,5
2 % leșii naftenice *A*	9,8	9,0
3 % leșii naftenice *A*	8,1	8,4
4 % leșii naftenice *A*	6,0	7,5
5 % leșii naftenice *A*	4,0	5,0

Tabloul nr. 7

Conc. de leșii naftenice *A* în ape de zăcămînt nr. 3	Tensiunea interfacială față de	
	benzen	țiței nr. 3
Apă de zăcămînt nr. 3.....	8,3	6,5
1 % leșii naftenice *A*	7,0	5,0
2 % leșii naftenice *A*	4,8	4,2
3 % leșii naftenice *A*	4,0	3,7
4 % leșii naftenice *A*	8,8	12,8
5 % leșii naftenice *A*	10,5	13,1

În cazul țițeiului nr. 2, sub influența adaosurilor de leșie naftenică tensiunea interfacială crește, scăzînd apoi și ajungînd la valoarea inițială pentru concentrația de 5 % leșii naftenice.

În cazul țițeiului nr. 3, tensiunea interfacială înregistrează o scădere pînă la concentrația 3 %, pentru ca apoi să crească brusc. În articolul publicat de revista « Nafta » se menționează că în cazul adaosurilor de leșii naftenice, se observă uneori o creștere a tensiunii interfaciale.

Leșia *B*

Experiențe cu apă distilată

Leșiile naftenice au fost încercate în soluție de apă distilată în concentrații care au variat între 0,5 și 10 % față de țițeiurile nr. 7, 8 și 9 (tabloul nr. 8).

Tabloul nr. 8

Conc. leșiilor naftenice *B* în apă distilată	Tensiunea superficială	Tensiunea interfacială față de			
		benzen	țiței nr. 7	țiței nr. 8	țiței nr. 9
Apă distilată	—	32,2	31,5	32,0	32,0
0,5 % leșii naftenice.....	47,0	22,5	21,6	24,8	26,0
1 % leșii naftenice	42,5	21,5	18,5	21,6	24,0
2 % leșii naftenice	38,1	17,5	16,0	17,8	21,5
3 % leșii naftenice	35,9	17,0	13,8	15,3	16,7
4 % leșii naftenice	35,5	14,2	11,5	12,9	12,5
5 % leșii naftenice	34,5	12,8	9,5	10,5	10,0
7 % leșii naftenice	33,8	10,1	7,8	9,5	9,2
10 % leșii naftenice	34,2	8,5	6,5	8,5	8,2

În aceste condiţii tensiunea interfacială scade de la valorile 31,5—32 dyne/cm la valorile 6,5—8,5 dyne/cm pentru adaosuri de leşii naftenice 10 %.

Experienţe cu ape de zăcămînt

S-au făcut determinări cu ţiţeiurile nr. 7 şi 9 faţă de apele de zăcămînt respective (tabloul nr. 9).

Tabloul nr. 9

Conc. de leşii naftenice *B* în apă de zăcămînt nr. 7	Tensiunea interfacială faţă de ţiţei nr. 7	Conc. de leşii naftenice *B* în apă de zăcămînt nr. 9	Tensiunea interfacială faţă de ţiţei nr. 9
Apă de zăcămînt nr. 7	27,0	Apă de zăcămînt nr. 9	26,0
0,5% leşii naftenice *B*	31,0	0,5% leşii naftenice *B*	27,0
1 % leşii naftenice *B*	28,8	1 % leşii naftenice *B*	—
2 % leşii naftenice *B*	28,2	2 % leşii naftenice *B*	22.5
4 % leşii naftenice *B*	27,0	4 % leşii naftenice *B*	20,8
5 % leşii naftenice *B*	23,0	5 % leşii naftenice *B*	—
7 % leşii naftenice *B*	14,8	7 % leşii naftenice *B*	20,6
10 % leşii naftenice *B*	14,8	10 % leşii naftenice *B*	—

În cazul ţiţeiului nr. 7 tensiunea interfacială creşte la început şi scade apoi pentru a ajunge la 14,0 dyne/cm, pentru concentraţie de 10 %. La fel cu ceea ce s-a întîmplat şi cu ţiţeiul nr. 2.

Aceeaşi variaţie însă mult mai atenuată se observă şi la ţiţeiul nr. 9.

În toate aceste cazuri se constată o oarecare reducere a tensiunii interfaciale.

În rezumat, leşiile naftenice în apa distilată produc o reducere a tensiunii interfaciale, reducerea fiind proporţională cu concentraţia leşiei naftenice.

Experienţele cu ape de zăcămînt au arătat rezultate variabile care ar putea fi legate de conţinutul de săruri de calciu al apei de zăcămînt. Într-adevăr, cînd se adaugă leşiile naftenice, se produce o precipitare mai mult sau mai puţin abundentă de naftenat de calciu. În aceste condiţii o anumită cantitate de naftenat de sodiu este consumată şi nu-şi poate exercita efectul de reducere al tensiunii interfaciale. Un exemplu care confirmă acest fapt ni-l oferă ţiţeiul nr. 7 şi apa de zăcămînt respectivă care prezintă conţinutul cel mai ridicat de săruri de calciu. Naftenatul de sodiu din leşie, fiind consumat la început pentru formarea naftenatului de calciu, tensiunea interfacială creşte brusc la început şi nu scade sub valoarea iniţială decît după un adaos de leşii naftenice 7%.

Această presupunere a noastră a fost făcută după încercarea următoare:

Am preparat o soluţie de clorură de calciu 3 %, concentraţie în care calciul se găseşte în apa de zăcămînt nr. 7. Această soluţie de clorură de calciu are tensiunea interfacială faţă de ţiţeiul nr. 7 egală cu 6,5 dyne/cm. Am făcut apoi amestecuri din această soluţie cu leşii naftenice 1 şi 4 %. Au precipitat naftenaţii de calciu la fel ca şi în apele de zăcămînt, iar valoarea tensiunii interfaciale a acestor amestecuri faţă de ţiţeiul nr. 7 a crescut.

— Pentru leşii naftenice 1 %, tensiunea interfacială în soluţie de clorură de calciu faţă de ţiţei este egală cu 16,5 dyne/cm.

— Pentru leşii naftenice 4 %, tensiunea interfacială în soluţie de clorură de calciu faţă de ţiţei este egală cu 17,6 dyne/cm.

Aceasta ar fi o explicaţie. Fenomenul ar putea fi însă mai complex, intervenind şi alţi factori.

II. ÎNCERCĂRI DE REDUCERE A TENSIUNII INTERFACIALE CU ADAOSURI DE ACIZI SULFONICI

Încercări cu apă distilată

S-au făcut determinări cu țițeiurile nr. 3, 7, 8, 9, 10, 11 și 12. Concentrațiile de acizi sulfonici au variat între 0,25 și 3 % (tablourile nr. 10 și 11).

Tabloul nr. 10

Conc. de acizi sulfonici în apă distilată	Tensiunea interfacială față de	
	benzen	țiței nr. 3
Apă distilată	32,2	26
0,1 % acizi sulfonici	12,8	13,0
0,2 % acizi sulfonici	11,0	—
0,4 % acizi sulfonici .. :	9,0	10,5
0,6 % acizi sulfonici	8,8	—
0,8 % acizi sulfonici	8,2	8,0
1 % acizi sulfonici	8,1	7,9
2 % acizi sulfonici	—	—
3 % acizi sulfonici	7,3	4,5

Tabloul nr. 11

Conc. de acizi sulfonici în apă distilată	Tensiunea interfacială față de					
	țiței nr. 7	țiței nr. 8	țiței nr. 9	țiței nr. 10	țiței nr. 11	țiței nr. 12
Apă distilată	31,5	32,0	32,0	32,0	31,6	30,5
0,25 % acizi sulfonici	16,0	15,5	15,3	15,0	15,8	16,0
0,5 % acizi sulfonici	13,0	12,0	13,0	12,0	12,6	12,8
0,75 % acizi sulfonici	11,5	11,0	11,5	9,0	10,8	9,8
1 % acizi sulfonici	10,8	10,0	10,4	—	9,8	—
1,5 % acizi sulfonici	8,0	8,0	8,2	7,2	6,4	5,8
2 % acizi sulfonici	6,5	6,1	4,0	—	—	—
3 % acizi sulfonici	5,8	5,8	—	—	—	—

În aceste cazuri se înregistrează cele mai mari reduceri de tensiune interfacială fără deosebire de natura țițeiului. Rezultate asemănătoare au fost obținute și de autorii polonezi.

Încercări cu apă de zăcământ

S-au făcut determinări cu țițeiurile nr. 7 și 9 față de apele de zăcământ respective (tabloul nr. 12).

Tabloul nr. 12

Conc. de acizi sulfonici în apa de zăcământ nr. 7	Tensiunea interfacială față de țițeiul nr. 7	Conc. de acizi sulfonici în apa de zăcământ nr. 9	Tensiunea interfacială față de țițeiul nr. 9
Apă de zăcământ nr. 7 ..	27,0	Apă de zăcământ nr. 9 ..	26,0
0,25 % acizi sulfonici	4,5	0,25 % acizi sulfonici	5,5
0,5 % acizi sulfonici	4,5	0,5 % acizi sulfonici	4,8

În prezenţa acizilor sulfonici tensiunea interfacială apă de zăcămînt-ţiţei este scăzută pînă la 5—6 dyne/cm pentru adaosuri de numai 0,2—0,5 %. În aceste cazuri la formarea amestecurilor s-a observat apariţia unui precipitat.

III. ÎNCERCĂRI DE REDUCERE A TENSIUNII INTERFACIALE CU ADAOSURI DE SULFONAŢI DE SODIU

Încercări cu apă distilată

Am experimentat cu ţiţeiurile nr. 7, 8, 9, 10, 11 şi 12. Concentraţia sulfonaţilor de sodiu în apă distilată variind între 0,25 şi 5 % (tabloul nr. 13).

Tabloul nr. 13

Conc. sulfonaţi de sodiu în apă distilată	Tensiunea interfacială faţă de						
	benzen	ţiţei nr. 7	ţiţei nr. 8	ţiţei nr. 9	ţiţei nr. 10	ţiţei nr. 11	ţiţei nr. 12
Apă distilată	32,2	31,5	32,0	32,0	32,0	31,6	30,5
0,25 % sulfonaţi de sodiu	9,5	—	—	—	20,0	20,0	20,0
0,5 % sulfonaţi de sodiu	8,5	12,5	13,6	13,8	17,0	16,8	16,5
0,75 % sulfonaţi de sodiu	8,1	11,0	12,1	12,5	—	—	—
1 % sulfonaţi de sodiu	7,6	9,8	10,5	10,5	—	13,5	12,8
1,5 % sulfonaţi de sodiu	7,1	—	—	—	—	—	—
2 % sulfonaţi de sodiu	6,9	8,7	8,7	8,5	9,1	9,0	9,8
3 % sulfonaţi de sodiu	6,8	7,2	7,5	7,0	6,6	7,5	7,5
4 % sulfonaţi de sodiu	6,5	6,0	6,2	6,5	—	—	—
5 % sulfonaţi de sodiu	5,8	5,5	6,1	6,3	—	—	—

Ca şi în cazul acizilor sulfonici se obţin reduceri simţitoare ale tensiunii interfaciale.

Încercări cu ape de zăcămînt

În acest caz nu am făcut decît cîteva determinări, cu ţiţei nr. 7, 9 şi 10 (tabloul nr. 14).

Tabloul nr. 14

Ţiţei nr.	Tensiunea interfacială faţă de apa de zăcămînt	Adaos de 0,25 % sulfonaţi	Adaos de 0,5 % sulfonaţi
7	26,0	5	—
9	27,0	6	—
10	29,5	—	7

Se constată şi în cazul sulfonaţilor de sodiu o reducere apreciabilă a tensiunii interfaciale pentru adaosuri foarte mici.

IV. ÎNCERCĂRI DE REDUCERE A TENSIUNII INTERFACIALE CU ADAOSURI DE ULEI DE RICIN SULFONAT

S-au experimentat numai ţiţeiurile nr. 10, 11 şi 12 în prezenţa apei distilate (tabloul nr. 15).

Tabloul nr. 15

Conc. uleiului de ricin sulfonat în apă distilată	Tensiunea interfacială față de			
	benzen	țiței nr. 10	țiței nr. 11	țiței nr. 12
Apă distilată	32,6	32,0	31,6	30,5
0,05 % ulei de ricin sulfonat	20,2	26,5	24,0	25,0
0,1 % ulei de ricin sulfonat	19,3	25,0	22,5	24,9
0,2 % ulei de ricin sulfonat	18,0	23,0	20,9	20,5
0,3 % ulei de de ricin sulfonat	16,6	19,8	17,5	17,9
0,4 % ulei de ricin sulfonat	15,5	17,0	—	17,0
0,5 % ulei de ricin sulfonat	14,9	—	16,3	16,7
0,7 % ulei de ricin sulfonat	13,6	17,1	15,1	15,6
1 % ulei de ricin sulfonat	12,8	14,1	13,7	13,5

Rezultatele obținute cu uleiul de ricin sulfonat sînt mai slabe decît acele obținute cu acizi sulfonici sau cu sulfonați de sodiu. Astfel pentru concentrație de 1 %, tensiunea interfacială a scăzut la 13—14 dyne/cm în timp ce cu acizi sulfonici și cu sulfonați, pentru aceeași concentrație, ajunge la 8—10 dyne/cm.

★

În prima parte a expunerii am cercetat valoarea tensiunii interfaciale pentru o serie de țițeiuri și modul cum scade tensiunea interfacială apă-țiței sub influența diverselor substanțe capilar-active.

În cele ce urmează vom arăta dacă această scădere este sau nu influențată de prezența anumitor săruri care s-ar putea întîlni în noroiul de foraj.

1. Întrucît în noroaiele de foraj se adaugă uneori hexafosfat de sodiu pentru reducerea viscozității, s-au făcut încercări pentru a vedea în ce măsură această substanță ar putea influența efectul substanțelor capilar-active pe care le-am folosit.

a. Acizii sulfonici în soluție de hexametafosfat de sodiu $\frac{1}{1\,000}$

S-au experimentat țițeiurile nr. 7, 8, 9, 10, 11 și 12 făcîndu-se încercări în paralel cu apă distilată și cu soluție de hexametafosfat (tabloul nr. 16).

Tabloul nr. 16

Amestecuri cu acizi sulfonici	Tensiunea interfacială față de					
	țiței nr. 7	țiței nr. 8	țiței nr. 9	țiței nr. 10	țiței nr. 11	țiței nr. 12
0,25 % apă distilată	16,0	15,5	15,3	15,0	15,8	16,0
0,25 % sol. de hexametafosfat de sodiu	15,0	14,5	14,8	15,5	15,3	14,2
0,5% »	13,0	12,0	13,0	12,0	12,6	12,8
	12,9	12,5	12,8	13,7	13,1	12,3
1 % »	10,8	10,0	10,4	10,0	9,8	—
	10,0	10,0	9,8	10,6	—	8,2
2 % »	6,5	6,1	4,0	—	—	—
	7,0	6,5	6,8	6,9	6,2	7,3
3 % »	5,8	5,8	—	—	—	—
	5,0	4,8	4,0	—	—	—

Din datele cuprinse în tabloul nr. 15 rezultă că hexametafosfatul în concentraţie de $\frac{1}{1\,000}$ practic nu influenţează tensiunea interfacială apă-ţiţei în prezenţa acizilor sulfonici.

b. Sulfonaţii de sodiu în prezenţa soluţiei de hexametafosfat în concentraţie de $\frac{1}{1\,000}$

S-a experimentat cu ţiţeiurile nr. 7, 8 şi 9 (tabloul nr. 17).

Tabloul nr. 17

Amestecuri de sulfonaţi de sodiu		Tensiunea interfacială faţă de ţiţei nr. 7	ţiţei nr. 8	ţiţei nr. 9
0,2 %	apă distilată	—	—	—
	sol. de hexametafosfat de sodiu	19,0	19,0	18,5
0,5 %	»	12,5	13,6	13,8
		16,1	16,0	15,5
1 %	»	9,8	10,5	10,5
		14,0	13,1	13,1
2 %	»	8,7	8,7	8,7
		11,7	10,5	10,3
3 %	»	6,0	6,3	6,5
		9,5	8,5	8,5

Din cifrele date în tabloul nr. 16 se vede că soluţia de hexametafosfat de concentraţie indicată, anulează într-o oarecare măsură scăderea tensiunii interfaciale provocată de adaosurile de sulfonaţi de sodiu.

c. Leşie naftenică B în prezenţa soluţiei de hexametafosfat de sodiu $\frac{1}{1\,000}$

S-au făcut experienţe cu ţiţeiurile nr. 8 şi 9 în prezenţa apei distilate şi a soluţiei de hexametafosfat de sodiu (tabloul nr. 18).

Tabloul nr. 18

Amestecuri de leşii naftenice		Tensiune interfacială faţă de ţiţei nr. 8	ţiţei nr. 9
0,5 %	apă distilată	24,8	26,0
	sol. de hexametafosfat de sodiu	30,0	32,5
1 %	»	21,6	24,0
		28,0	32,0
2 %	»	17,8	21,5
		23,0	29,8
3 %	»	13,8	16,7
		19,0	21,5
4 %	»	12,9	12,5
		16,7	17,5
5 %	»	10,5	10,0
		14,9	16,0
7%	»	9,5	9,2
		11,0	11,0
10 %	»	8,5	8,2
		9,6	9,8

Pentru aceeași concentrație de leșii naftenice tensiunea interfacială este mai mare cînd se lucrează în prezența hexametafosfatului; acestea exercită prin urmare o acțiune defavorabilă.

d. Influența clorurii de sodiu și a gipsului în filtratul de noroi

a) Deoarece în cursul forării sondelor sînt străbătute uneori straturi de clorură de sodiu sau de sulfat de calciu, am vrut să verificăm dacă aceste contaminări nu au vreo influență asupra tensiunii interfaciale a filtratului de noroi. În consecință, am preparat o soluție de clorură de sodiu de 25 % din care am adăugat o picătură în circa 5 cm^3 soluție de sulfonat de sodiu cu care am experimentat.

Tabloul nr. 19

Conc. de sulfonați în apă distilată	Tensiunea interfacială față de țiței nr. 12	
	în prezența NaCl	în absența NaCl
Apă distilată	—	32,5
0,25 % sulfonați de sodiu . . .	16,5	20,0
0,5 % sulfonați de sodiu	13,4	16,5
0,75 % sulfonați de sodiu . . .	—	—
1 % sulfonați de sodiu.....	11,1	12,8
1,5 % sulfonați de sodiu	—	—
2 % sulfonați de sodiu	7,2	9,8

Influența exercitată de către prezența clorurii de sodiu este indicată în tabloul nr. 19, în care se vede că NaCl accentuează încă scăderea tensiunii interfaciale produsă de către sulfonații de sodiu.

b) Pentru a cerceta influența sulfatului de sodiu (rezultat din acțiunea carbonatului de sodiu introdus asupra sulfatului de calciu) am preparat o soluție de sulfat de sodiu 10 % din care am introdus o picătură de 5 cm^3 soluție de acizi sulfonici și sulfonați de sodiu.

Influența sulfatului de sodiu este indicată în tabloul nr. 20.

Tabloul nr. 20

Amestecuri de acizi sulfonați + sulfat de sodiu		Tensiunea interfacială față de		
		țiței nr. 10	țiței nr. 11	țiței nr. 12
0,5 %	acizi sulfonici	12,0	12,6	12,8
	acizi sulfonici + SO_4Na	14,5	13,2	12,0
1 %	»	—	9,8	—
		—	9,8	6,3
1,5 %	»	7,2	6,4	5,8
		7,5	5,6	6,7
0,5 %	sulfonați de sodiu	17,6	16,8	13,4
	sulfonați de sodiu	17,8	17,8	14,1
	SO_4Na_2 +	13,5	12,8	11,1
1 %	»	14,0	13,4	11,9
		—	—	—
1,5 %	»	12,0	12,0	11,3

Rezultă că prin prezenţa sa, sulfatul de sodiu nu pare să aibă o influenţă asupra tensiunii interfaciale.

★

Vom analiza acum influenţa argilei din noroi asupra substanţelor capilar-active din soluţie.

Pentru aceasta, în soluţia de acizi sulfonici sau sulfonaţi 1 % am adăugat 20 % în greutate argilă de Teişani. Am agitat bine şi am lăsat în repaus 72 ore la temperatura camerei şi apoi am filtrat. În aceste condiţii am găsit pentru filtrat aceeaşi tensiune interfacială ca şi înainte de tratamentul cu argilă.

Am experimentat cu ţiţeiurile nr. 10, 11 şi 12. (tabloul nr. 21).

Tabloul nr. 21

Amestecuri	Tensiunea interfacială faţă de		
	ţiţei nr. 10	ţiţei nr. 11	ţiţei nr. 12
Acizi sulfonici 1 %	11,9	11,5	5,5
Filtrat de ac. sulfonici 1 % + argilă	11,0	12,1	6,5
Sulfonaţi de sodiu 1 %	14,5	13,3	12,4
Filtrat de sulfonaţi 1 % + argilă	10,0	12,0	8,0

Din rezultatele obţinute în tabloul nr. 21 reiese că argila nu a avut o acţiune asupra tensiunii interfaciale a ţiţeiurilor cu care s-a experimentat.

★

În concluzie, în primele experienţe s-au făcut determinări de tensiune interfacială la mai multe ţiţeiuri, constatîndu-se că apa şi impurităţile afectează foarte mult tensiunea interfacială şi că ţiţeiurile curate cu care am experimentat prezintă practic aceeaşi tensiune interfacială ca şi benzenul.

S-a mai determinat şi tensiunea interfacială la o serie de produse petroliere din comerţ constatîndu-se variaţii în funcţie de natura produsului şi de modul de prelucrare.

Pentru reducerea tensiunii interfaciale apă-ţiţei am folosit următoarele adaosuri:

— leşii naftenice,
— acizi sulfonici,
— sulfonaţi de sodiu,
— ulei de ricin sulfonat.

— În apă distilată adaosurile de leşii naftenice reduc tensiunea interfacială pînă la valori cuprinse între 10—14 dyne/cm pentru concentraţie de 10 %.

— Cu apele de zăcămînt s-a constatat o acţiune variabilă. În unele cazuri tensiunea interfacială poate să crească în urma adaosurilor de leşii naftenice.

— Acizii sulfonici au fost cei mai activi reducînd tensiunea interfacială, în apa distilată, pînă la valori de 7—8 dyne/cm pentru concentraţie de 1,5 %.

În apele de zăcămînt în concentraţie de numai 0,25—0,5 %, acizii sulfonici reduc tensiunea interfacială la 5—6 dyne/cm.

— Sulfonații manifestă o acțiune analogă cu aceea a acizilor sulfonici, însă ceva mai puțin pronunțată.

— Uleiul de ricin sulfonat în apă distilată reduce tensiunea interfacială pînă la 13—14 dyne/cm pentru concentrații de 1 %. Nu am făcut experiențe cu apă de zăcămînt.

— Pentru a cerceta dacă prezența anumitor substanțe chimice nu are vreo influență asupra reducerii tensiunii interfaciale exercitată de adaosurile pe care le-am folosit, am făcut o serie de determinări în prezența hexametafosfatului, a clorurii și a sulfatului de sodiu.

Am putut constata astfel că hexametafosfatul de sodiu scade foarte puțin acțiunea substanțelor capilar-active. În prezența sulfatului de sodiu tensiunea interfacială nu se schimbă, iar clorura de sodiu accentuează încă acțiunea de reducere a tensiunii interfaciale.

— Am mai vrut să cercetăm dacă nu cumva substanțele capilar-active, cu care am lucrat, ar fi absorbite de particulele de argilă aflate în prezență.

Încercările în această direcție au fost puțin numeroase însă din cît am putut constata, prezența argilei nu ar avea o acțiune asupra reducerii tensiunii interfaciale.

СНИЖЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ВОДА-НЕФТЬ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Было произведено определение натяжения на поверхностном разделе ряда нефтей и установлено, что это напряжение сильно меняется в зависимости от чистоты нефти.

Для снижения напряжения на поверхностях раздела вода-нефть добавлялись нафтеновый щелок, сульфокислоты, натриевые соли сульфокислот и сульфированное касторовое масло. Самыми активными добавками оказались сульфокислоты и их натриевые соли.

Были произведенны также определения в присутствии гексаметафосфорнокислого, хлористого и сернокислого натрия. Было установлено, что гексаметафосфорнокислый натрий очень незначительно снижает действие вышеуказанных капиллярных активных веществ, сернокислый натрий не оказывает никакого действия, а хлористый натрий несколько усиливает снижение напряжения на поверхности раздела.

В исследованных случаях глина не оказывала никакого влияния на снижение напряжения на поверхности раздела.

RÉDUCTION DE LA TENSION FACIALE EAU-PÉTROLE BRUT

(RÉSUMÉ)

Les Auteurs ont déterminé la tension faciale pour toute une série de pétroles bruts et ont constaté qu'elle varie notablement en fonction de la pureté de ces produits.

En vue de réduire la tension faciale eau-pétrole, on y a ajouté des lessives naphténiques, des acides sulfoniques, des sulfonates de sodium ou de

l'huile de ricin sulfonée. De toutes ces substances, les acides sulfoniques et le sulfonate de sodium se sont avérés les plus actifs.

On a également procédé à des déterminations en présence d'hexamétaphosphate, chlorure et sulfate de sodium et l'on a constaté que l'hexamétaphosphate de sodium n'entraîne qu'une faible diminution de l'action des substances capillairement actives qui ont été utilisées ; le sulfate de sodium n'exerce aucune action ; quant au chlorure de sodium, il accentue encore davantage la réduction de la tension faciale.

Dans les cas étudiés, l'argile n'a aucune influence sur la réduction de la tension faciale.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Gurvici, Petroleum Zeitschrift, 1922, t. 18, nr. 30.
2. — Nafta, 1953, t. III, nr. 3.
3. — Manualul Chimistului, p. 2133.
4. M. F. Mircink, Geologia petrolului.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

MASE CERAMICE OBŢINUTE PRIN CRISTALIZAREA TOPITURILOR DE SILICAŢI*)

DE

S. N. LUNGU şi D. POPESCU-HAŞ

INTRODUCERE

Procesul de fabricaţie aplicat în ceramica fină: preparare — fasonare — uscare — ardere, are faţă de procesul de fabricaţie aplicat în sticlărie: preparare — topire — fasonare — recoacere, dezavantaje în privinţa investiţiilor, care sînt de 3—4 ori mai mari, a consumurilor de energie şi combustibil, care sînt de 2—4 ori mai mari şi în privinţa manoperei, care este de asemenea de 4 ori mai mare.

Această situaţie face ca preţul de cost al produselor de ceramică fină, vitrifiate, de tipul porţelanului, să fie de circa 3—5 ori mai mare decît cel al produselor similare de sticlă.

Caracteristicile fizico-mecanice şi de aspect dau superioritate netă produselor de ceramică fină faţă de produsele de sticlă, şi aceasta explică aplicaţia largă a produselor de ceramică fină şi neînlocuirea acestora cu produse de sticlă.

Cele arătate mai sus ilustrează importanţa tehnico-economică a posibilităţilor de aplicare la fabricarea produselor de ceramică fină, a unui proces tehnologic de tipul celui aplicat în sticlărie. Fiindcă masele de ceramică fină vitrifiate nu sînt altceva decît sisteme eterogene formate din două faze, o fază cristalină prinsă într-o altă fază sticloasă, problema care urma să fie rezolvată şi a cărei soluţie este dată în lucrarea de faţă, a fost de a se găsi posibilitatea cristalizării unor compoziţii de sticlă la temperaturi la care piesele fasonate nu se deformează.

★

Lucrări privind folosirea fenomenului de cristalizare a topiturilor, în sensul realizării de mase de ceramică fină, sînt inexistente, cu excepţia cîtorva încercări care au fost repede abandonate. Problema a fost deschisă încă de foarte multă vreme (Réaumur 1727) şi literatura nu indică vreun caz în care să se fi obţinut mase de ceramică fină printr-un proces tehnologic de tipul celui folosit în sticlărie: prepararea masă — topire — fasonare — cristalizare.

Faptul că aceste încercări au fost abandonate şi nu au fost reluate cu succes pînă azi, aşa după cum se va vedea din expunerea lucrării, îşi găseşte explicaţia

*) Lucrare prezentată de academician C. D. Neniţescu, în Sesiunea generală ştiinţifică a Academiei R.P.R. din 27 iunie—2 iulie 1955.

în aceea că s-au folosit compoziţii de sticle care nu puteau nuclea printr-un tratament termic de scurtă durată.

Literatura prezintă şi unele încercări de folosire, ca material de construcţie, a sticlei devitrifiate din cuptoarele răcite odată cu topitura. Aceste încercări, care datează de 30—40 de ani, au fost părăsite.

Domenii oarecum înrudite ca fenomen sînt obţinerea bazaltului artificial şi a mulitului turnat.

CONSIDERAŢII TEORETICE ASUPRA NUCLEAŢIEI ÎN TOPITURI

Un proces tehnologic de tipul celui aplicat la sticlă: preparare — topire — fasonare — tratare termică, în care ultima fază, în cazul de faţă, să urmărească cristalizarea, presupune o tendinţă de cristalizare sau mai exact o tendinţă de nucleaţie omogenă a sticlei considerabilă la topituri la care viscozitatea să fie suficient de mare, 10^7 — 10^{11} poise, încît să nu aibă loc în timpul tratamentului termic, deformarea produselor fasonate în prealabil.

Această tendinţă mare de nucleaţie omogenă — funcţie în primă aproximaţie de fluiditate şi de datele termodinamice ale sistemului — nu se realizează la topiturile de silicaţi suficient de bogate de SiO_2 (pentru a avea asigurată o stabilitate chimică suficientă), nici la viscozităţi de ordinul 10^3—10^5 poise. In literatură nu există un studiu cantitativ al vitezei de nucleaţie — omogene sau eterogene — pentru topiturile de silicaţi.

Analizîndu-se condiţiile de cristalizare a sticlelor, se poate observa că nu este vorba de o nucleaţie omogenă la apariţia cristalelor; cristalizarea topiturilor în cuptoare la răcirea lor odată cu topitura are loc prin nucleaţie eterogenă pe impurităţile de material refractar sau de materie primă ne dizolvată (cristalizarea sticlelor are loc în plus la suprafaţă, conform unei probe citate în literatură [1], prin nucleaţie eterogenă pe impurităţile de praf prezente pe această suprafaţă şi care joacă rol de germeni cristalini). Şi celelalte condiţii de cristalizare a topiturilor confirmă în multe cazuri această explicaţie, dar literatura nu s-a ocupat de explicarea lor în acest fel pînă acum.

In cazul mulitului turnat, pentru care topitura este săracă în SiO_2, nucleaţia omogenă se pare că are loc, însă nu suficient de intens pentru a satisface un proces de fabricaţie ca acel de mai sus.

In cazul compoziţiilor de tipul bazaltului, observaţiile experimentale apropie prezenţa nucleelor de magnetit de formarea cristalelor de piroxen, părînd că este vorba de o nucleaţie eterogenă a acestora din urmă, pe primele. Prima nucleaţie nu are însă loc cu o viteză sensibilă decît la temperaturi corespunzătoare unor viscozităţi de 10^3—10^5 poise, adică la temperaturi la care topitura este încă fluidă (implicînd folosirea formelor de nisip).

In lucrarea de faţă, urmărindu-se obţinerea unei viteze de nucleaţii mare chiar la temperaturi scăzute, s-a recurs la o soluţie nouă şi anume la nucleaţia eterogenă a cristalelor de silicaţi pe cristale de fluoruri, ţinînd seama că aceste fluoruri nuclează în topituri la temperaturi scăzute cu viteze mari — procesul de opalizare a sticlelor. Această viteză mare de nucleaţie a cristalelor de fluoruri s-a presupus că ar permite formarea de cristale de silicaţi în număr mare, în cazul cînd această a doua nucleaţie eterogenă, ar fi permisă de o apropiere de reţea cristalină între aceste cristale. Numărul mare de cristale de silicaţi ar permite folosirea temperaturilor joase, corespunzătoare chiar unor viteze foarte mici de creştere a acestor cristale, prin faptul că dimensiunile lor pot fi mici pentru acelaşi grad de cristalizare al masei.

LUCRĂRI EXPERIMENTALE

S-a urmărit, în sensul premisei expuse mai sus, determinarea existenței vreunei zone de compoziții, în care această dublă nucleație să aibă loc.

S-au cercetat următoarele sisteme:

$SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O$	$SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - CaO$
» — » — Ka_2O	» — » — » — MgO
» — » — CaO	» — » — » — BaO
» — » — MgO	» — » — » — ZnO
» — » — BaO	» — » — CaO — MgO
» — » — ZnO	

în care parte din oxigen a fost înlocuit cu fluor.

Diagramele de echilibru pentru aceste sisteme cu fluor nu sînt cunoscute. În lucrarea de față s-au folosit pentru orientare diagramele existente pentru sistemele ternare cu oxigen, la care au fost reduse prin simplificări sistemele de mai sus.

Necesitînd un volum prea mare de încercări, numărul acestora a fost redus pe baza unei presupuneri și anume, s-a considerat că pentru silicații mai complecși (pentru care domeniile de existență erau și mai greu de dedus) domeniile de apariție posibilă sînt în general mari și suprapunerile între domenii foarte importante. Această presupunere se bazează pe observația că silicații complecși (ex.: cordieritul, nefelinul, leucitul, anortitul etc.) au în general o variație mică a temperaturii de topire cu compoziția și deci domeniul de apariție al unui silicat la temperaturi scăzute, care poate fi aproximat prin extrapolarea izotermelor pentru temperaturi scăzute, făcînd abstracție de posibilitățile de formare a altor compuși, este foarte larg.

Compozițiile încercate au fost limitate și pe bază de considerente experimentale la compoziții cu o temperatură *liquidus* mai mică de 1 500° și la compoziții cu conținutul de $SiO_2 + Al_2O_3$ peste 60 %, pentru a se putea obține compoziții suficient de omogene, topirea compozițiilor acestora fiind însoțită de pierderi mari de fluor.

Prima limitare, care presupune o slabă îndepărtare a topiturilor de la cazul soluțiilor ideale pentru variații mici de compoziție, ca și a doua, care a fost dictată și de caracterul tehnic pe care-l aveau încercările, nu s-au dovedit în cursul încercărilor neîntemeiate.

Compoziții alese, în număr de la 3 la 10 pe sistem au fost topite în creuzete de platin la temperaturi deduse pe baza diagramelor de echilibru apropiate și apoi răcite sub formă de sticlă și ulterior tratate între 600 și 1 000°, funcție de compoziție. Pierderile de fluor au fost urmărite prin cîntărire.

Rezultatul cel mai important al acestor serii de încercări a fost găsirea în sistemul SiO_2—Al_2O_3—MgO—Na_2O cu fluor a unui domeniu de compoziții, care prin tratarea termică a condus la obținerea unor mase formate din cristale de mărime uniformă, de ordinul micronilor, prinse într-o masă de sticlă.

Cercetarea a fost apoi îndreptată către acest sistem, urmărindu-se, pe lîngă cercetările tehnologice, studiul structurii, al fenomenului de nucleație și al proprietăților maselor. Studiul aspectelor acestora nu a putut fi întreprins pe larg în această primă fază de cercetare; s-a urmărit în special stabilirea caracterelor esențiale ale structurii și ale fenomenului de nucleație.

Structura maselor. Determinarea naturii cristalelor formate nu a putut fi făcută cu ajutorul microscopului petrografic obișnuit, cristalele fiind foarte mici, în special în secțiune, iar proprietățile optice nu au putut fi referite, din acest motiv, la grosimea de cristal.

S-a observat numai, şi aceasta la probele cu nuclee puţine şi cristale mai dezvoltate, că acestea sînt aciculare, formînd sferolite în jurul cîte unui centru, asupra căruia nu s-au putut face determinări. Dimensiunile cristalelor sînt uniforme şi, pentru mase bogate în fluor, mărimea lor ajunge sub 1 μ, iar pentru mase sărace în fluor, mărimea lor ajunge la 20 μ. Masele normale au cristale de dimensiuni de 3—5 μ.

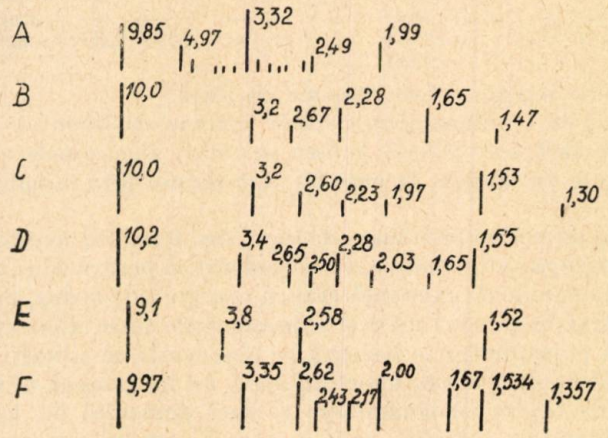


Fig. 1. — *A*, Muscovit [3]; *B*, masă cristalizată cu cristale de circa 3 μ lungime; *C*, masă cristalizată cu cristale de circa 20 μ lungime; *D*, masă cristalizată cu sodiu înlocuit complet cu potasiu; *E*, masă cristalizată cu adaos de CaO (din diagramă, au fost eliminate liniile fluorurii de calciu); *F*, liniile indicate ca foarte intense (liniile mari) şi ca intense (liniile mai mici) pentru flogopit [4].

Analiza cu raze X a maselor*) a arătat că pentru o întreagă gamă de compoziţii, cristalele care apar au un spectru Debye-Scherrer asemănător, caracterizat în special prin prima linie intensă. In figura 1 sînt date diagramele unora din mase şi pentru comparaţie diagramele muscovitului şi flogopitului date în literatură, din care s-ar putea trage concluzia că masele conţin cristale de tipul micelor:

$$Na\,(Mg,\,Al)_2\,[F_2\,(Al,\,Si)_4O_{10}]$$
$$Na\,(Mg,\,Al)_3\,[F_2\,(Al,\,Si)_3O_{10}].$$

Analiza röngenografică a diverselor probe de mică [2] arată variaţii de la o probă la alta în privinţa localizării liniilor şi a intensităţilor lor relative. O apropiere în detaliu de aceste date din literatură ar fi îngreunată în plus şi de faptul că morfologia cristalelor din masele obţinute (dimensiuni, formă, prindere în sticlă) este cu totul diferită.

Prin tratamentul termic coeficientul de dilatare al sticlei creşte considerabil. O masă cu un grad de cristalizare de 30—40 %, măsurat microscopic, are un coeficient de dilatare cu 40 % mai mare decît sticla înainte de tratament.

---

*) Obţinerea röntgenogramelor o datorim prof. Eugen Stoicovici de la Universitatea «V. Babeş» din Cluj şi îi aducem mulţumirile noastre pentru acest sprijin.

În figura 2 se dă variația creșterii în procente a coeficientului de dilatare prin cristalizare pentru masele de conținuturi variabile de SiO_2 înlocuind $MgO + Al_2O_3$ și păstrînd constant Na_2O și fluorul pentru a se exemplifica limitele largi de compoziție în care are loc fenomenul. O altă exemplificare este dată în figura 3, în care se arată variația densității maselor prin cristalizare prin înlocuirea MgO cu Al_2O_3 păstrîndu-se constante SiO_2, Na_2O și F.

Gradul de cristalizare rămîne mare pentru compoziții cu SiO_2 pînă la 35 % așa încît, făcînd abstracție de compozițiile mai bazice, localizarea probabilă a cristalelor în diagrama de echilibru pe baza datelor de grad de cristalizare ar fi corespunzătoare compozițiilor

$$NaAl_2[F_2AlSi_3O_{10}] \text{ și } NaMg_3[F_2AlSi_3O_{10}]$$

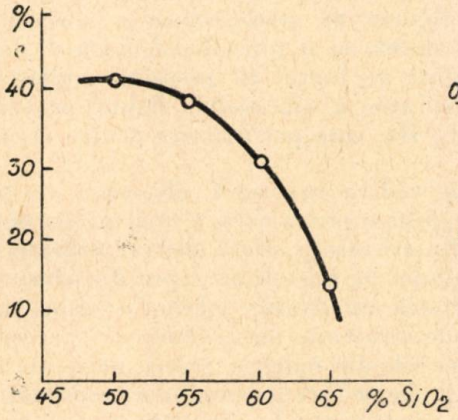


Fig. 2. — Variația creșterii coeficientului de dilatare prin cristalizare la mase cu conținut variabil de SiO_2.

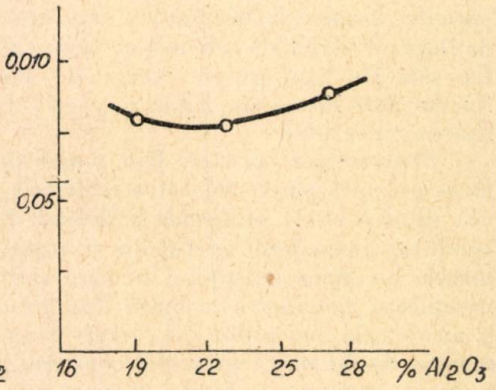


Fig. 3.— Variația creșterii densității prin cristalizare la mase cu conținut variabil de Al_2O_3.

Pentru stabilirea cu certitudine a compoziției cristalelor, vor fi necesare însă cercetări speciale.

Forma aciculară a cristalelor obținute, deosebită de cea a cristalelor obișnuite de mică, se datorește probabil coeficientului de difuziune mic al ionilor în sticlă la temperatura de tratament termic.

Fenomenul de nucleație. Studiul obținerii acestor mase a condus la următoarele observații, privind fenomenele de nucleație.

Tratamentul termic de cristalizare conduce la formarea unui singur tip de cristal, iar gradul de cristalizare atinge un maxim corespunzător stării de echilibru la temperatura de tratament termic, structura maselor ne mai fiind influențată de durata menținerii în cuptor și în același timp nu apar alte cristale, care ar putea să se formeze din punct de vedere termodinamic. Această viteză de nucleație mare a acestui tip de silicat, care după datele microscopice (neapariția altui fel de cristal în cîmpul cercetat) ar depăși ca ordin de 10^6 ori viteza de nucleație a altui tip de silicat, ce s-ar fi putut forma în anumite mase, este o caracteristică importantă pentru fenomen.

O altă trăsătură a fenomenului este influența conținutului de fluor asupra cristalizării. O scădere a conținutului de fluor cu 2—3 % sub valoarea nor-

mală face ca masele să piardă complet proprietatea de a cristaliza, ceea ce reprezintă o scădere a vitezei de nucleație de ordinul minim $10-10^8$ pentru 1 % fluor.

Aceste caracteristice ale fenomenului, care ar putea primi printr-un fenomen de nucleație omogenă o explicație satisfăcătoare numai făcînd presupuneri cu totul particulare asupra proprietăților cristalului, sînt ușor explicate presupunînd fenomenul ca un fenomen de dublă nucleație, formarea silicaților ca avînd loc prin nucleație eterogenă pe cristale de fluoruri în sensul premisei lucrării.

Această nucleație eterogenă ar putea fi condiționată de o apropiere de constante de rețea între silicat și fluorură. Această apropiere ar putea fi avantajată de posibilitatea de apariție temporală a unei soluții interstițiale între cele 2 cristale de mai sus, cu o constantă de rețea mai apropiată de cea a fluorurii. Pentru această apropiere de structură cu a silicatului pare de asemenea necesară o fluorură dublă cu o rețea hexagonală de ioni de fluor. O astfel de schemă ar fi susținută de faptul că prezența ionilor de Ca sau Ba micșorează viteza de nucleație a silicatului, fixînd probabil fluorul sub formă de F_2Ca, respectiv F_2 Ba, care par inactive pentru cristalizarea silicatului.

Proprietățile maselor. Din punct de vedere structural, obținerea acestor mase prezintă particularitatea realizării, pentru prima oară, a unui sistem obținut dintr-o sticlă omogenă și format din cristale și sticlă, perfect omogen în privința dimensiunii cristalelor și a gradului de cristalizare, spre deosebire de masele ceramice obișnuite, în care cristalele au diferite mărimi și forme, sînt neuniform distribuite în masă (funcție de structura masei înainte de ardere) și au de cele mai multe ori resturi de cristale din materia primă, neintrate în reacție. Astfel aceste mase pot constitui probe pe care se pot studia proprietățile fizice ale sistemelor bifazice, în funcție de concentrația fazelor și de proprietățile acestora.

Masele obținute au o rezistență chimică bună la apă și în comparație cu masele de porțelan o rezistență mai echilibrată la acizi și baze, mai mică față de acizi și mai mare față de baze. Rezistențele mecanice ale maselor sînt mult superioare maselor de porțelan tare, fiind de peste 1 000 kg/cm² la întindere, de peste 1 500 kg/cm² la încovoiere și de 7 000 kg/cm² la compresiune; de asemenea, rezistența la șoc dinamic depășește de 2—3 ori pe cea a produselor de porțelan tare.

Proprietățile termice sînt apropiate de cele ale maselor de porțelan. Proprietățile electrice sînt inferioase maselor de porțelan. Rezistența la străpungere a acestor mase de 25 000 V/mm$^{\frac{1}{2}}$ (inferioară maselor de porțelan) este determinată de cristal și nu depinde de compoziția sticlei de masă; cristalele de tipul micei au pierderi dielectrice mari în direcțiile paralele cu planele de clivaj (planele ionilor alcalini) ceea ce determină probabil rezistența la străpungere slabă a acestor mase.

Tehnologia maselor. Procesul tehnologic ce se poate aplica fabricației acestor mase este cel de fabricație al sticlei obișnuite cu înlocuirea operației de recoacere prin operația de tratament termic. Acest fapt, împreună cu prețul mic al materiilor prime necesare și consumul specific mic de fluorură (procentul de fluor introdus în mase este de 5 — 10 %) conduc la un preț de cost al produselor de 2—3 ori mai mic decît al produselor de porțelan obișnuit.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ СПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Авторы поставили себе целью нахождение способа кристаллизации силикатов в стекле при вязкости 10^7—10^{11} пуазов, имея в виду получение керамических масс способом производства такого же типа, какой применяется для выделки стекла, заменив операцию отжига термической обработкой предварительно отформированных предметов.

В найденном решении этого вопроса используется значительная скорость образования гомогенных ядер кристаллов фтористых солей, на которых, затем, путем гетерогенного образования ядер, выкристаллизовываются силикаты. Свойство гетерогенного образования ядер было найдено у силикатов системы SiO_2—Al_2O_3—MgO—$Na_2O(K_2O)$, при частичной замене кислорода фтором.

Полученные массы имеют мелкокристаллическую структуру, из одинакового размера кристаллов длиной порядка 10^{-4} см, включенных в массу стекла. Диаграммы Дебие-Шеррера указывают, что кристаллы эти имеют структуру типа слюды.

Наблюдавшееся явление кристаллизации имеет характерные черты, которые проще всего объясняются если предположить существование вышеописанного последовательного образования ядер.

Далее описываются некоторые физико-химические свойства полученных масс и технологические преимущества, которые может дать их производство.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — *A* — мусковит (3); *B* — кристаллизованная масса с кристаллами длиною около 3 μ; *C* — кристаллизованная масса с кристаллами длиной около 20 μ; *D* — кристаллизованная масса с калием, полностью заместившим натрий; *E* — кристаллическая масса с добавкой CaO (из диаграммы исключены линии фтористого кальция); *F* — линии, обозначенные как очень интенсивные (большие линии) и как интенсивные (меньшие линии), относятся к флогониту (4).

Рис. 2. — Изменения в повышении коэффициента расширения вследствие кристаллизации в массах с переменным содержанием SiO_2.

Рис. 3. — Изменения в повышении плотности вследствие кристаллизации в массах с переменным содержанием Al_2O_3.

MASSES CÉRAMIQUES OBTENUES PAR CRISTALLISATION DES SILICATES EN FUSION

(RÉSUMÉ)

Les Auteurs se sont proposé de mettre au point une méthode de transformation des silicates en verre par cristallisation, à des viscosités de 10^7—10^{11}. Le but poursuivi a été l'obtention de masses céramiques par un procédé de fabrication du même type que celui qui est appliqué en verrerie, la recuisson étant remplacée par une opération du traitement thermique des pièces, préalablement façonnées.

La solution à laquelle les Auteurs se sont arrêtés consiste à utiliser la grande vitesse de nucléation homogène des cristaux de fluorures sur lesquels devront cristalliser, par nucléation hétérogène, les cristaux de silicates. Les silicates du système SiO_2- Al_2O_3-MgO-Na_2O(K_2O), oú l'oxygène est, en partie, remplacé par le fluore, ont prouvé avoir la propriété de nucléation hétérogène.

Les masses obtenues ont une structure fine, de cristaux aux dimensions uniformes, de l'ordre de 10^{-4} cm de long, pris dans une masse de verre. Les diagrammes Debye-Scherrer indiquent, pour ces cristaux, une structure du type des micas.

Le phénomène de cristallisation que les Auteurs ont découvert présente des traits caractéristiques qui trouvent une interprétation plus simple par la supposition de l'existence de cette double nucléation.

Les Auteurs décrivent également certaines propriétes physico-chimiques de ces masses et les avantages technologiques de leur fabrication.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — *A*. Muscovite 3; *B*. masse cristallisée renfermant des cristaux d'environ 3 μ de long; *C*. masse cristallisée renfermant des cristaux d'environ 20 μ de long; *D*. masse cristallisée dont le sodium a été remplacé totalement par le potassium; *E*. masse cristallisée à addition de CaO (les courbes du fluorure ont été éliminées du diagramme); *F*. tracés indiquant de fortes intensités (grands tracés) et les intensités (tracés plus réduits) pour la phlogopite 4.

Fig. 2. — Variation de l'augmentation du coefficient de dilatation par cristallisation, pour des masses à teneur en SiO_2 variable.

Fig. 3. —Variation de l'augmentation de la densité par cristallisation, pour des masses à teneur en Al_2O_3 variable.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Swift, J. Am. Ceram. Soc., 1947, t. 30, nr. 7, p. 165.
2. E. Magdefrau u. U. Hofmann, Z. Kryst., 1938, t. 98, p. 31.
3. G. Greig, J. Am. Ceram. Soc., 1949, t. 32, nr. 4, p. 141.
4. J. Ungelschmidt, Z. Kryst., 1937, t. 97, p. 514.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

4451 RSZ 7/56
LEFORDITVA

O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ PENTRU DOZAREA RAPIDĂ A CUPRULUI *)

DE

DESPINA PIRTEA, ECATERINA BUZATU şi SUZANA ZELIG

Majoritatea metodelor clasice pentru dozarea gravimetrică a elementelor, deşi în general conduc la rezultate bune, sînt însă dificile în execuţie şi necesită foarte mult timp de lucru. De aceea, ele nu mai corespund cerinţelor actuale impuse de cercetarea ştiinţifică şi de tehnică. În acest sens, menţionăm aici că pentru dozarea gravimetrică a cuprului se cunosc foarte multe metode, dar numai foarte puţine din acestea îndeplinesc condiţiile de a fi rapide şi precise.

Metodele cunoscute pînă în prezent pentru dozarea gravimetrică a cuprului pot fi clasificate în patru grupe mari.

O grupă de metode, clasice, se bazează pe precipitarea directă a cuprului în stare metalică, prin reducerea cu diferiţi reducători. Aceste metode sînt dificile în execuţie, necesită timp mult de lucru şi sînt foarte susceptibile de erori mari.

A doua grupă de metode se bazează pe precipitarea ionilor de cupru sub formă de diferite combinaţii anorganice sau organice, care în urmă, prin calcinare sînt transformate în oxid de cupru şi cîntărite sub această formă.

În a treia grupă de metode, precipitatele obţinute cu diverşi reactivi anorganici sau organici se cîntăresc direct, sub forma combinaţiilor respective obţinute, după o prealabilă uscare la etuvă timp de 1—2 ore.

În acest scop au fost folosiţi ca reactivi precipitanţi, sulfocianura de amoniu în prezenţa acidului sulfuros [7], tetrasulfocianomercuriatul de amoniu; orto-oxichinolina [1], salicilaldoxima [4], 5-7-dibromoxichinolina [2], tionalidul [3], mercaptobenztiazolul [8], antranilatul de sodiu [5], acidul chinaldinic [6] etc.

În general, aceste metode dau rezultate bune, dar necesită timp pentru uscarea în etuvă a combinaţiilor respective, ceea ce face ca durata unei determinări să nu poată fi mai mică de 3—4 ore.

A patra grupă cuprinde metodele în care ionii de cupru sînt precipitaţi sub forma unor combinaţii complexe cu greutate moleculară mare, greu solubile, uşor filtrabile şi care pot fi uscate în foarte scurt timp, în exsicatorul de vid, după o prealabilă spălare cu alcool şi eter absolut.

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 25 august 1954.

Aceste metode prezintă mari avantaje faţă de toate celelalte metode, deoarece, nu numai că sînt mai rapide, dar sînt totodată şi foarte precise.

Din această categorie menţionăm metodele care folosesc combinaţiile complexe ale cuprului, de forma

$$[Cu\ en_2]\ [HgI_4] \qquad [Cu\ pn_2]\ [HgI_4]$$
$$[Cu\ Py_2(SCN)_2] \qquad [Cu\ Py_4]\ [Cr_2O_7]$$

metode instituite de G. Spacu, P. Spacu şi colaboratori [9], [10], [11] şi [12].

★

Metoda nouă pe care o propunem pentru dozarea gravimetrică a cuprului face parte din această ultimă categorie.

În principiu, metoda constă în precipitarea ionilor de cupru sub forma combinaţiei complexe $[CuPy_4]\ (ClO_4)_2$, cu ajutorul percloratului de sodiu în prezenţa piridinei.

Această combinaţie complexă face parte din clasa combinaţiilor de forma $[Me^{II}\ (NH_3)_4]\ (ClO_4)_2$; $[Me^{II}\ (H_2O)_4]\ (ClO_4)_2$; $[Me^{II}\ en_2]\ (ClO_4)_2$, cunoscute ca substanţe uşor solubile.

Combinaţia $[Cu\ Py_4]\ (ClO_4)_2$, deşi este de asemenea uşor solubilă în apă, totuşi în condiţiile stabilite de metodă, devine insolubilă şi se pretează a fi utilizată pentru dozarea gravimetrică, rapidă şi precisă a cuprului.

MODUL DE LUCRU

Soluţia care cuprinde ionii de Cu^{2+}, adusă la un volum de 20—30 cm^3, se tratează la rece cu piridină, picătură cu picătură, pînă ce culoarea albastră a soluţiei nu se mai intensifică, iar soluţia miroase slab a piridină. Se adaugă apoi 2—3 g perclorat de sodiu pur, cristalizat, aşa încît soluţia să devină saturată în perclorat de sodiu şi să mai rămînă cîteva cristale încă nedizolvate, chiar după agitare cu baghetă de sticlă. Imediat se formează un precipitat cristalin de culoare albastru-violet de $[CuPy_4]\ (ClO_4)_2$.

Se lasă să stea în repaus cîteva minute, pînă ce precipitatul se depune, iar soluţia de deasupra precipitatului devine limpede şi incoloră. În cazul cînd soluţia are reflexe slab albăstrui, se mai adaugă puţin perclorat de sodiu solid şi se agită din nou. Cînd soluţia devine perfect incoloră, iar precipitatul s-a depus complet, se filtrează la trompă printr-un creuzet de porţelan cu masă filtrantă A_3.

Precipitatul se trece în creuzet cu apa mumă sau cu o soluţie saturată de perclorat de sodiu, care cuprinde 2 picături de piridină la 50 cm^3. Se spală precipitatul din creuzet, de cîteva ori cu această apă de spălare şi apoi de 5—6 ori cu aproximativ 2 cm^3 dintr-un amestec de: 3 cm^3 alcool absolut, 7 cm^3 eter absolut, 2 picături de piridină şi 0,01 g perclorat de sodiu. La urmă, se spală de 4—5 ori cu cîte 2—3 cm^3 eter absolut.

Precipitatul se usucă în exsicatorul de vid, timp de 15 minute, la temperatura ambiantă şi se cîntăreşte. Factorul de transformare este 0,10985.

În tabloul nr. 1 sînt arătate rezultatele obţinute.

Tabloul nr. 1

$SO_4Cu.5H_2O$ g	$[CuPy_4](ClO_4)_2$ 1) Cîntărit g	2) Cu găsit %	3) Cu calculat %	4) Diferența %
0,1351	0,3129	25,44	25,45	—0,01
0,1975	0,4567	25,40	—	—0,05
0,1285	0,2988	25,54	—	+0,09
0,1532	0,3552	25,47	—	+0,02
0,2009	0,4655	25,45	—	—
0,1036	0,2399	25,43	—	—0,02
0,1155	0,2664	25,34	—	—0,11
0,1748	0,4050	25,45	—	—
0,0947	0,2193	25,44	—	—0,01
0,0656	0,1521	25,47	—	+0,02
0,0482	0,1119	25,50	—	+0,05
0,0374	0,0866	25,43	—	—0,02
0,0521	0,1206	25,42	—	—0,03
0,3122	0,7250	25,51	—	+0,06
0,0272	0,0630	25,45	—	—
0,2354	0,5454	25,45	—	—
0,1827	0,4231	25,44	—	—0,01
0,2682	0,6201	25,40	—	—0,05
0,0798	0,1847	25,42	—	—0,03
0,0996	0,2308	25,45	—	—

Din rezultatele obținute se constată că această nouă metodă poate fi utilizată cu succes pentru dozarea gravimetrică a cuprului.

CONCLUZII

1. Metoda propusă pentru dozarea gravimetrică a cuprului prin cîntărirea directă a combinației $[CuPy_4](ClO_4)_2$, după o prealabilă spălare cu alcool și eter absolut și uscare în exsicatorul de vid, este o metodă foarte bună, deoarece această combinație se obține în stare unitară, este stabilă și are o greutate moleculară mare.

2. Această metodă este simplă, ușor de aplicat și necesită foarte puțin timp de lucru, durata unei determinări fiind numai de 40—45 minute.

★

Menționăm aici că această metodă poate fi ultilizată și pentru separarea și dozarea gravimetrică a cuprului și cadmiului sub formă de perclorați complecși cu piridină, atunci cînd se găsesc împreună într-o soluție de analizat. Rezultatele obținute vor fi comunicate în curînd.

НОВЫЙ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД БЫСТРОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В данной работе предлагается новый гравиметрический метод определения меди в виде комплексного соединения $[CuPy_4](ClO_4)_2$.

Осаждение производится в водном растворе при комнатной температуре посредством перхлората натрия в избытке в присутствии

пиридина. Полученный кристаллический осадок сине-фиолетового цвета немедленно отфильтровывается в тигле с фильтрующий массой A_3, промывается раствором перхлората натрия, содержащим немного пиридина, затем смесью спирта и абсолютного эфира, также содержащей немного пиридина, и очень небольшое количество перхлората натрия, и, наконец, несколько раз чистым абсолютным эфиром. Взвешивание производится после высушивания осадка в вакуум-эксикаторе в течение 15 минут. Фактор перечисления 0,10985.

Метод является точным, а продолжительность одного определения не превышает 45 минут.

UNE NOUVELLE MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE POUR LE DOSAGE RAPIDE DU CUIVRE

(RÉSUMÉ)

Dans le présent travail, on propose une nouvelle méthode gravimétrique pour le dosage du cuivre sous forme de combinaison complexe $[Cu\ Py_4]\ (ClO_4)_2$.

On fait précipiter en solution aqueuse, à la température ambiante, avec un excès de perchlorate de sodium, en présence de pyridine. Le précipité cristallin, bleu-violet, ainsi obtenu, est immédiatement filtré sur un creuset en porcelaine A_3, lavé avec une solution de perchlorate de sodium contenant une petite quantité de pyridine, puis avec un mélange d'alcool et d'éther absolu qui contient également une petite quantité de pyridine et une très petite quantité de perchlorate de sodium. Enfin, on lave à l'éther absolu. Après séchage du précipité dans l'exsiccateur à vide, pendant 15 minutes, on pèse. Le facteur de transformation est 0,10985.

La méthode est précise et le dosage ne dure que 45 minutes, au maximum.

BIBLIOGRAFIE

1. Berg R., Z. anal. Chem., 1927, t. 70, p. 341.
2. Berg R. u. Küstenmacher H., Z. anorg. Chem., 1932, t. 204, p. 215; C.B., 1932, v. I, p. 2 069.
3. Berg R. u. Roebling W., Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1935, t. 68, p. 406.
4. Ephraim F., Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1930, t. 63, v. II, p. 1928.
5. Funk H. u. Ditt M., Z. anal. Chem., 1933, t. 91, p. 332.
6. Ray P. u. Bose M. K., Z. anal. Chem., 1933, t. 95, p. 400.
7. Rivot M. C. R., 1854, t. 38, p. 868; Z. anal. Chem. 1878, t. 17, p. 53; 1902, t. 30, p. 122.
8. Spacu G. u. Kuras M., Z. anal. Chem., 1935, t. 102, p. 24.
9. Spacu G. u. Suciu G., Z. anal. Chem., 1929, t. 78, p. 329.
10. Spacu G. u. Dick J., Z. anal. Chem., 1927, t. 71, p. 185.
11. Spacu G. u. Spacu P., Z. anal. Chem., 1932, t. 89, p. 187.
12. Spacu P., Z. anal. Chem., 1938—1939, t. 115, p. 423.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

4454 Rs 27/50
LEFORDITVA

METODE NOI GRAVIMETRICE PENTRU DOZAREA RAPIDĂ A ELEMENTELOR NICHEL, COBALT ŞI CADMIU*)

DE

DESPINA PIRTEA, GH. DUMITRESCU şi N. MELENCU

Metodele clasice utilizate pentru dozarea gravimetrică a elementelor nichel, cobalt şi cadmiu, chiar cînd se află singure într-o soluţie, necesită timp mult de lucru, fără ca în schimb, acestea să fie întotdeauna suficient de precise. De aceea, se tinde azi, să fie înlocuite complet prin metode mult mai simple, mai rapide şi mai precise.

Acest scop a fost atins în mare măsură, prin folosirea diferiţilor reactivi organici sau prin precipitarea sub forma unor combinaţii anorganice complexe, cu greutate moleculară mare şi care pot fi cîntărite direct sub forma acestor combinaţii, după o prealabilă spălare a precipitatului cu alcool şi eter şi uscare în exsicatorul de vid.

Astfel, pe lîngă reactivii organici, alfa-nitrozo-beta-naftolul întrebuinţat de M. Ilinski pentru dozarea gravimetrică a cobaltului şi dimetilglioxima, întrebuinţată de L. Ciugaev pentru dozarea gravimetrică a nichelului, se mai întrebuinţează azi o serie de reactivi organici ce pot fi utilizaţi în acest scop. Precipitatele formate pot fi cîntărite direct sub forma combinaţiilor respective sau pot fi transformate în oxizi prin calcinare.

Tot în acest scop mai sînt întrebuinţate şi unele combinaţii complexe anorganice cu greutate moleculară mare, greu solubile şi care nu se descompun prin încălzire la etuvă. Astfel, cobaltul poate fi dozat sub forma combinaţiilor $Co[Hg(SCN)_4]$; $K_3[Co(NO_2)_6]$, iar nichelul sub forma de $K_2Me^{II}[Ni(NO_2)_6]$ în care Me^{II} poate fi un metal alcalino-pămîntos (calciu, stronţiu sau bariu).

Toate aceste metode conduc la rezultate bune, datorită insolubilităţii şi greutăţii moleculare mari a acestor combinaţii.

O îmbunătăţire însemnată a fost realizată prin instituirea de către G. Spacu şi J. Dick [1] a metodelor de dozare a acestor elemente tot sub forma combinaţiilor complexe $[NiPy_4(SCN)_2]$ şi $[CoPy_4(SCN)_2]$, greu solubile, uşor filtrabile, care pot fi uscate repede în vid, după o prealabilă spălare cu alcool şi eter absolut.

De asemenea, în ceea ce priveşte metodele pentru dozarea gravimetrică a cadmiului, menţionăm că tot G. Spacu şi colaboratori [2] şi [3] a insti-

---

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 25 august 1954.

tuit o serie de metode, folosind în acest scop unele combinaţii complexe cu greutate moleculară mare, cum sînt $[CdPy_2(SCN)_2]$, $[CdPy_4(SCN)_2]$, $[Cu\ en_2]$ $[CdI_4]$, care de asemenea pot fi cîntărite direct, după o prealabilă spălare cu alcool şi eter şi apoi uscate în vid.

☆

Noile metode pe care le propunem pentru dozarea nichelului, cobaltului şi cadmiului se încadrează în aceste din urmă categorii de metode.

Combinaţiile folosite în acest scop sînt

$$[CoPy_4][Cr_2O_7],\ [NiPy_4]\ [Cr_2O_7] \text{ şi } [CdPy_4]\ [Cr_2O_7].$$

Aceste combinaţii complexe obţinute încă din anul 1908, odată cu combinaţiile respective ale cuprului, zincului, manganului şi mercurului, au fost studiate însă numai din punct de vedere preparativ şi al proprietăţilor lor, dar nu au fost studiate şi folosite din punct de vedere analitic.

În anul 1929, G. Spacu şi J. Dick [4], folosind una din aceste combinaţii şi anume $[HgPy_2]\ [Cr_2O_7]$ au instituit o metodă rapidă şi precisă pentru dozarea mercurului. În anul 1938, P. Spacu [5] a stabilit condiţiile şi a instituit o metodă similară pentru dozarea cuprului sub forma combinaţiei $[CuPy_4]\ [Cr_2O_7]$ pe care a folosit-o apoi şi în cazul separării cuprului de fier şi mangan.

Analog cu metodele instituite anterior pentru dozarea mercurului şi a cuprului, în prezenta lucrare arătăm condiţiile optime ce am stabilit pentru precipitarea şi dozarea gravimetrică rapidă a elementelor nichel, cobalt şi cadmiu.

METODA NOUĂ PENTRU DOZAREA NICHELULUI

Modul de lucru. Soluţia care cuprinde ionul nichel, adusă la un volum de 30—50 cm^3 se tratează la rece, picătură cu picătură, cu piridină, pînă ce culoarea soluţiei devine albastră şi nu se mai intensifică printr-un nou adaos de piridină. Ionul complex format de $[NiPy_4]^{2+}$, se precipită apoi cu un exces dintr-o soluţie saturată de bicromat de potasiu. Precipitatul format este amorf şi de culoare galbenă. După precipitarea completă, care se poate observa prin faptul că lichidul de deasupra precipitatului are culoarea galbenă, datorită excesului de bicromat de potasiu, se încălzeşte cu atenţie, la uşoară fierbere, agitînd încontinuu cu ajutorul unei baghete. În acest timp, precipitatul începe să devină cristalin şi se continuă fierberea pînă ce se observă totala transformare a precipitatului în stare cristalină. Un indiciu că tot precipitatul a trecut în stare cristalină, este acela că, dacă se lasă să stea puţin timp în repaus şi nu se mai agită, precipitatul de $[NiPy_4]\ [Cr_2O_7]$ se depune imediat, iar lichidul de deasupra precipitatului rămîne limpede. După încălzire pentru a fi siguri că precipitarea a fost completă, se mai adaugă două picături de piridină şi 1 cm^3 de soluţie saturată de bicromat de potasiu.

După răcire pînă la temperatura ambiantă se filtrează printr-un creuzet filtrant A_3. Se spală precipitatul cu o soluţie de spălare care conţine 3 cm^3 soluţie saturată de bicromat de potasiu şi 0,5 cm^3 piridină la 100 cm^3 apă

distilată. În urmă se spală de 5—6 ori cu cîte 2 cm³ de alcool absolut care conține, la 10 cm³, 10 picături de piridină. Se trage bine la vid și apoi se spală de 3—4 ori cu cîte 2 cm³ de eter absolut. După aceea, se usucă în exsicatorul de vid, la temperatura ambiantă și se cîntărește. Factorul de transformare este 0,09924.

În tabloul nr. 1 sînt arătate rezultatele obținute.

Tabloul nr. 1

$NiCl_2.6H_2O$ luat		$[NiPy_4][Cr_2O_7]$ cîntărit	Ni calculat	Ni găsit	Diferența
cm³	calculat g	g	g	g	mg
10	0,1255	0,3126	0,0310	0,0310	—
10	»	0,3116	»	0,0309	−0,1
10	»	0,3120	»	0,0310	—
10	»	0,3123	»	0,0310	—
20	0,2510	0,6236	0,0620	0,0619	−0,1
20	»	0,6266	»	0,0622	+0,2
5	0,0627	0,1567	0,0155	0,0155	—
5	»	0,1560	»	0,0155	—
5	»	0,1563	»	0,0155	—
3	0,0376	0,0940	0,0093	0,0093	—
3	»	0,0936	»	0,0093	—
15	0,1882	0,4674	0,0465	0,0464	−0,1
15	»	0,4682	»	0,0465	—
8	0,1004	0,2512	0,0248	0,0249	+0,1
8	0,1004	0,2498	0,0248	0,0248	—
12	0,1506	0,3746	0,0372	0,0372	—
7	0,0878	0,2187	0,0217	0,0217	—
6	0,0753	0,1863	0,0186	0,0185	−0,1
2	0,0251	0,0618	0,0062	0,0061	−0,1
5	0,0627	0,1568	0,0155	0,0155	—

METODA NOUĂ PENTRU DOZAREA COBALTULUI

Procedeul este analog cu acela utilizat pentru dozarea nichelului. Combinația $[CoPy_4][Cr_2O_7]$ se prezintă, după încălzire, sub forma unui precipitat cristalin de culoare brună. Deoarece această combinație este mai greu solubilă decît combinația respectivă de nichel $[NiPy_4][Cr_2O_7]$, precipitatul se poate spăla, tot atît de bine chiar cu alcool 96 % și cu eter obișnuit.

Modul de lucru. Soluția care cuprinde ionii de cobalt, adusă la un volum de 30—40 cm³, se tratează la temperatura obișnuită, picătură cu picătură, cu piridină, pînă ce culoarea soluției devine roz intens și nu se mai intensifică printr-un nou adaos de piridină. Ionul complex $[CoPy_4]^{2+}$ se precipită cu un exces dintr-o soluție saturată de bicromat de potasiu. Precipitatul format este de culoare brună. După precipitarea completă, care se poate observa ușor după culoarea galbenă a lichidului de deasupra precipitatului, datorită excesului de reactiv, se încălzește pînă aproape de fierbere, agitîndu-se cu o baghetă de sticlă.

Precipitatul de $[CoPy_4][Cr_2O_7]$, devenit cristalin, se lasă să se răcească la temperatura ambiantă şi apoi se filtrează printr-un creuzet de porţelan cu masă filtrantă A_3. Se spală apoi cu o soluţie de spălare ce conţine la 100 cm^3 apă distilată, 3 cm^3 soluţie saturată de bicromat de potasiu şi 0,5 cm^3 de piridină. După aceasta se spală de 5—6 ori cu cîte 2 cm^3 alcool absolut sau chiar alcool 96 % care conţine, la 10 cm^3 alcool, 10 picături piridină. După fiecare spălare se trage bine la vid şi apoi se spală de 4—5 ori cu cîte 2 cm^3 de eter absolut. Se usucă în exsicatorul de vid, timp de 15—20 de minute şi se cîntăreşte. Factorul de transformare este 0,09968.

În tabloul nr. 2 sînt arătate rezultatele obţinute.

Tabloul nr. 2

$Co(NO_3)_2.6H_2O$ luat		$[CoPy_4][Cr_2O_7]$ cîntărit	Co calculat	Co găsit	Diferenţa
cm^3	calculat g	g	g	g	mg
10	0,1441	0,2929	0,0292	0,0292	—
10	»	0,2931	»	0,0292	—
10	»	0,2937	»	0,0293	+0,1
10	»	0,2927	»	0,0292	—
10	»	0,2938	»	0,0293	+0,1
10	»	0,2909	»	0,0290	−0,2
20	0,2882	0,5860	0,0584	0,0584	—
20	»	0,5850	»	0,0583	−0,1
20	»	0,5865	»	0,0585	+0,1
8	0,1153	0,2344	0,0234	0,0234	—
8	»	0,2348	»	0,0234	—
12	0,1729	0,3516	0,0350	0,0350	—
15	0,2161	0,4400	0,0439	0,0438	−0,1
15	»	0,4382	»	0,0438	−0,1
3	0,0432	0,0877	0,0087	0,087	—
2	0,0288	0,0580	0,0058	0,058	—
1	0,0144	0,0290	0,0029	0,029	—
5	0,0720	0,1469	0,0146	0,0147	+0,1
6	0,0865	0,1751	0,0175	0,0175	—
10	0,1441	0,2928	0,0292	0,0292	—

METODA NOUĂ PENTRU DOZAREA CADMIULUI

Modul de lucru. Soluţia care cuprinde ionul de cadmiu este tratată la rece, picătură cu picătură, cu piridină, pînă ce miroase persistent a piridină şi apoi cu o soluţie saturată de bicromat de potasiu. Precipitatul format imediat este cristalin, de culoare galbenă-portocalie şi poate fi filtrat ca atare, imediat, iar în cazul cînd dorim să obţinem cristale mai mari, vom proceda încălzind la fel cum s-a arătat la dozarea nichelului sau cobaltului. Modul de spălare al precipitatului este identic cu acela arătat la dozarea nichelului, utilizînd aceleaşi ape de spălare, alcool şi eter absolut. Factorul de transformare este 0,2096.

În tabloul nr. 3 sînt arătate rezultatele obţinute.

Tabloul nr. 3

$CdSO_4.8/3\ H_2O$ luat		$[CdPy_4][Cr_2O_7]$ cîntărit	Cd calculat	Cd găsit	Diferența
cm^3	g	g	g	g	mg
10	0,1540	0,3868	0,0675	0,0674	−0,1
10	»	0,3879	»	0,0676	+0,1
10	»	0,3878	»	0,0675	—
10	»	0,3868	»	0,0674	−0,1
20	0,3080	0,7734	0,1350	0,1348	−0,2
20	»	0,7737	»	0,1349	−0,1
5	0,0770	0,1934	0,0337	0,0337	—
5	»	0,1938	»	0,0338	+0,1
5	»	0,1933	»	0,0337	—
8	0,1232	0,3095	0,0540	0,0540	—
8	»	0,3089	»	0,0539	−0,1
8	»	0,3094	»	0,0540	—
6	0,0924	0,2321	0,0405	0,0405	—
6	»	0,2325	»	»	—
12	0,1848	0,4642	0,0810	0,0808	−0,2
12	»	0,4636	»	0,0809	−0,1
15	0,2310	0,5804	0,1011	0,1011	—
15	»	0,5796	»	0,1010	−0,1
3	0,0462	0,1160	0,0202	0,0202	—
3	»	0,1158	»	»	—

CONCLUZII

Din rezultatele obținute, se constată:

1. Metodele propuse pentru dozarea gravimetrică a nichelului, cobaltului și cadmiului sub forma combinațiile $[NiPy_4]\ [Cr_2O_7]$, $[CoPy_4]\ [Cr_2O_7]$ și $[CdPy_4]\ [Cr_2O_7]$, prin cîntărirea directă a acestora, după o prealabilă spălare cu alcool și eter absolut și uscare într-un timp scurt, în exsicatorul de vid, sînt metode precise, deoarece aceste combinații în condițiile arătate sînt stabile, insolubile și au o greutate moleculară mare.

2. Aceste metode sînt simple, ușor de aplicat și necesită puțin timp de lucru.

★

Menționăm aici, că această metodă va putea fi utilizată și în cazul separării și dozării gravimetrice a nichelului, cobaltului sau cadmiului, sub formă de bicromați complecși cu piridină, cînd se găsesc în prezența altor elemente ca fier, magneziu, metale alcaline etc.

Rezultatele obținute vor fi comunicate în curînd.

НОВЫЕ БЫСТРЫЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И КАДМИЯ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе предлагаются новые быстрые и точные методы гравиметрического определения никеля, кобальта и кадмия.

Растворы, содержащие ионы никеля, кобальта или кадмия, обрабатываются при комнатной температуре пиридином и насыщенным раствором двухромовокислого калия. Образовавшийся осадок $[NiPy_4][Cr_2O_7]$ соответственно $[CoPy_4][Cr_2O_7]$ или $[CdPy_4][Cr_2O_7]$ отфильтровываются в тигле с фильтрующей массой A_3 и промываются раствором, содержащим немного двухромовокислого калия и пиридина, затем спиртом и абсолютным эфиром.

После высушивания в вакуум-эксикаторе в течение 15 минут производится взвешивание. Фактор перечисления для никеля $F = 0{,}09924$, для кобальта $F = 0{,}09968$ и для кадмия $F = 0{,}2096$.

Эти новые методы требуют для определения не более 45—50 минут, а полученные результаты показывают, что они являются точными.

NOUVELLES MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES POUR LE DOSAGE RAPIDE DES ÉLÉMENTS NICKEL, COBALT ET CADMIUM

(RÉSUMÉ)

Dans le présent travail, on propose de nouvelles méthodes rapides et précises pour le dosage gravimétrique des nickel, cobalt et cadmium.

Les solutions qui contiennent les ions de nickel, respectivement de cobalt ou de cadmium, sont traitées, à la température ambiante, avec de la pyridine et avec une solution saturée de bichromate de potassium. Les précipités formés, de $[NiPy_4][Cr_2O_7]$, respectivement de $[CoPy_4][Cr_2O_7]$ ou $[CdPy_4][Cr_2O_7]$ sont filtrés dans un creuset en porcelaine A_3, et lavés avec une solution contenant une certaine quantité de bichromate de potassium et de pyridine puis avec de l'alcool et de l'éther absolu.

On sèche pendant 15 minutes, dans un exsiccateur à vide et l'on pèse. Le facteur de transformation est: 0,09924 pour le nickel, 0,09968 pour le cobalt et 0,2096 pour le cadmium.

Les nouvelles méthodes instituées sont rapides et n'exigent que 45 à 50 minutes de travail. Les résultats obtenus prouvent que ces méthodes sont en même temps fort précises.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Spacu u. J. Dick, Z. anal. Chem.. 1927, t. 71, p. 442 şi 97.
2. — Z. anal. Chem., 1928, t. 73, p. 279.
3. G. Spacu u. G. Suciu, Z. anal. Chem., 1929, t. 77, p. 340.
4. G. Spacu u. J. Dick, Z. anal. Chem., 1929, t. 76, p. 273.
5. P. Spacu, Z. anal. Chem., 1938—1939, t. 115, p. 423.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

O NOUĂ METODĂ COLORIMETRICĂ DE DOZARE A OXIDULUI DE CARBON ÎN AER*)

DE

GHEORGHE CIUHANDU

Oxidul de carbon este un toxic foarte răspîndit în industrie.

Acest gaz, lipsit de culoare, de miros şi de gust, este atît de toxic, încît la concentraţia de 0,2 % în aerul respirat cauzează moartea în 2—3 ore. Concentraţii mai mari se întîlnesc numai accidental în atmosfera zonei de lucru a întreprinderilor industriale. În general, concentraţiile observate variază de la 0,2 % în jos şi duc cu timpul la intoxicaţii cronice [1].

Există o serie de reactivi care permit decelarea oxidului de carbon în aer prin reacţii de culoare: clorura de paladiu, anhidrida iodică, suspensia de anhidridă iodică în oleum, nitratul de argint amoniacal. Dozarea colorimetrică a gazului poate fi realizată indirect, prin absorbirea lui într-o soluţie de clorură de paladiu, filtrarea metalului redus şi colorimetrarea excesului de sare de paladiu, după tratare cu iodură de potasiu [2]. Paladiul redus mai poate fi transformat în bromură, cu un exces cunoscut de brom, care se retitrează [3].

În căutarea unui alt reactiv de culoare pentru recunoaşterea oxidului de carbon în aer, ne-am oprit la o combinaţie de argint a acidului p-sulfonamido-benzoic, cu structura

$$AgHN.SO_2.C_6H_4.CO_2Na$$

care în soluţie apoasă, alcalină, dă cu gazul respectiv o intensă reacţie de culoare, în urma formării unui sol de argint.

Soluţiile alcaline ale acestui reactiv pot fi preparate extemporaneu din următoarele componente: p-sulfonamido-benzoat de sodiu 0,1 m, nitrat de argint 0,1 m şi hidroxid de sodiu m. Formarea combinaţiei are loc conform reacţiei

$$Ag^+ + HO^- + H_2N.SO_2.C_6H_4.COO^- \rightleftharpoons AgHN.SO_2.C_6H_4.COO^- + H_2O$$

Echilibrul este mult deplasat spre dreapta. Soluţia conţine în afară de anionii complecşi şi cationi Ag^+, care pot fi identificaţi prin precipitare cu J^-, Br^-, SCN^-, CN^- sau Cl^- şi a căror concentraţie poate fi retrogradată

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R. P. R., la data de 26 mai 1955.

cu un exces de ioni HO^-. Acțiunea oxidului de carbon se manifestă probabil asupra cationilor, care sînt reduși la metal

$$2\ Ag^+ + CO + 4HO^- \longrightarrow 2\ Ag + CO_3^{2-} + 2\ H_2O$$

Argintul se separă în dispersie coloidală intens colorată. Reacția permite depistarea oxidului de carbon în aer pînă la concentrația de 0,0001 % [4].

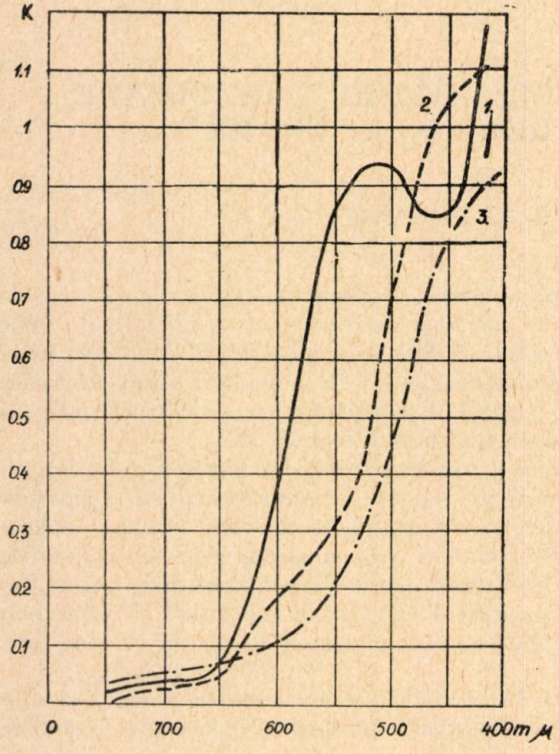


Fig. 1

Barbotînd aerul de analizat printr-o soluție alcalină de argento - sulfonamido - benzoat de sodiu, aceasta virează în galben cu atît mai repede, cu cît concentrația gazului în aer este mai mare. Dacă aerul este spălat în prealabil prin hidroxid de sodiu 20 % (eliminarea hidrogenului sulfurat), oxidul de carbon poate fi determinat din volumul aerului condus prin soluția indicatoare [5].

Culoarea solului de argint depinde de condițiile în care are loc reducerea. Soluțiile alcalinizate puternic cu hidroxid de sodiu virează în contact cu oxidul de carbon în *brun*, pe cînd cele alcalinizate mai slab, cu cantitatea minimă de carbonat necesară solubilizării complexului argento - sulfonamido-benzoic, se colorează în *purpuriu*.

Solurile purpurii virează în brun prin alcalinizare cu hidroxid, cîștigînd în stabilitate. Această comportare pare să arate că stabilitatea și culoarea solului sînt legate nu atît de dimensiunea particulelor de argint, cît de ionii adsorbiți la suprafața lor.

Solurile posedă curbe de absorbție a luminii caracteristice: solul purpuriu prezintă un maxim de absorbție în verde (510 m μ) în timp ce la solurile brune (sau galbene după diluare) absorbția de lumină crește continuu de la roșu spre violet (fig. 1).

Curba 1. 2 cm^3 p-sulfonamido-benzoat monosodic 0,1 m + 2 cm^3 nitrat de argint 0,1 m + 1 cm^3 carbonat de sodiu 0,5 m scuturat 1 minut cu CO, apoi diluat la 100 cm^3 cu CO_3Na_2 0,005 m (purpuriu).

Curba 2. 2 cm^3 p-sulfonamido-benzoat monosodic 0,1 m + 2 cm^3 nitrat de argint 0,1 m + 1 cm^3 carbonat de sodiu 0,5 m scuturat 1 minut cu CO, diluat la 100 cm^3 cu NaOH 0,1 m (galben-brun).

Curba 3. 2 cm^3 p-sulfonamido-benzoat monosodic 0,1 m + 2 cm^3 nitrat de argint 0,1 m + 1 cm^3 hidroxid de sodiu m scuturat 1 minut cu CO, apoi diluat la 1 000 cm^3 cu apă distilată (galben-brun).

Lăsînd 10 cm^3 soluție alcalină de argento-sulfonamido-benzoat de sodiu în contact cu un amestec de aer—CO, timp de 22—24 de ore, în sticle sau în baloane de 1 000 cm^3, rezultă soluri de argint a căror culoare se intensifică repede cu creșterea concentrației gazului. În aceste condiții, soluția nu absoarbe cantitativ oxidul de carbon, însă după un contact suficient de îndelungat, coeficienții de extincție ai solului rezultat sînt bine reproductibili la aceeași concentrație a gazului. Coeficienții de extincție ai solului nu variază apreciabil cu grosimea stratului, după cum arată determinările efectuate (cu un fotometru Pulfrich) asupra unui sol obținut în condițiile de mai sus, la concentrația de 0,04 % CO.

Tabloul nr. 1

Cuveta cm	S 57	S 53	S 50	S 47	S 42
0,1075	—	1,04	1,41	1,96	2,69
0,3060	0,072	1,01	1,39	1,93	2,69
0,4980	0,075	1,04	1,40	1,93	2,75
0,9990	0,073	1,05	1,40	—	—

Această comportare prezintă importanță în cazul dozării oxidului de carbon într-o probă de aer ce a stat în contact cu soluția de argento-sulfonamido-benzoat, prin determinarea coeficienților de extincție ai solului rezultat.

Nuanța solului de argint obținut în aceste condiții variază puțin cu concentrația gazului: la concentrații mai mici de oxid de carbon, culoarea bate în galben, pe cînd solurile rezultate la concentrații mai mari de gaz, după diluare au o nuanță cenușie. Egalarea extincției între două soluri deosebite, poate fi observată cu ajutorul unui colorimetru obișnuit de imersie, cu filtre colorate, în condiții optime în verde; în albastru, diferențele de nuanță reapar cu atît mai intens, cu cît filtrul este mai puțin selectiv.

Urmărind variația coeficienților de extincție la diluarea succesivă a diferitelor soluri, s-a constatat că în general, la diluție suficient de mare, coeficienții de extincție variază liniar cu diluția. Rezultatele determinărilor de coeficienți efectuate (la un fotometru Pulfrich) în decursul diluării succesive cu apă a unui sol obținut în condițiile de mai sus (0,04 % CO) sînt exprimate în graficul din figura 2.

După cum se vede, la începutul diluării coeficienții de extincție ai solului de argint nu scad proporțional cu concentrația. Această abatere de la legea Lambert-Beer este minimă în verde (filtrele S 50 și S 53) unde variația este practic liniară. În acest domeniu, coeficienții de extincție ai solului diluat sînt independenți de grosimea stratului (tabloul nr. 3), astfel că solurile pot fi colorimetrate în raport cu un etalon de culoare corespunzător.

Un sol de argint potrivit ca etalon de culoare se obține prin reducerea soluției de argento-sulfonamido-benzoat de sodiu cu oxid de carbon în exces.

Într-un cilindru gradat de 5 cm^3, cu dop șlefuit, se măsoară exact 0,5 cm^3 soluție proaspătă de argento-sulfonamido-benzoat (1 vol. p-sulfonamido-benzoat monosodic 0,1 m + 1 vol. nitrat de argint 0,1 m + 0,5 vol. hidroxid de sodiu m) și se diluează la 5 cm^3 cu apă. Se elimină aerul din cilindru (circa 3 cm^3) cu un curent de oxid de carbon, se astupă și se scutură puternic, timp de 60 de secunde. Solul rezultat se diluează imediat cu apă la 250 cm^3. După ședere de 15 minute, solul poate fi utilizat.

Etalonul se prepară extemporaneu. Obținut în aceleași condiții, etalonul are practic aceiași coeficienți de extincție.

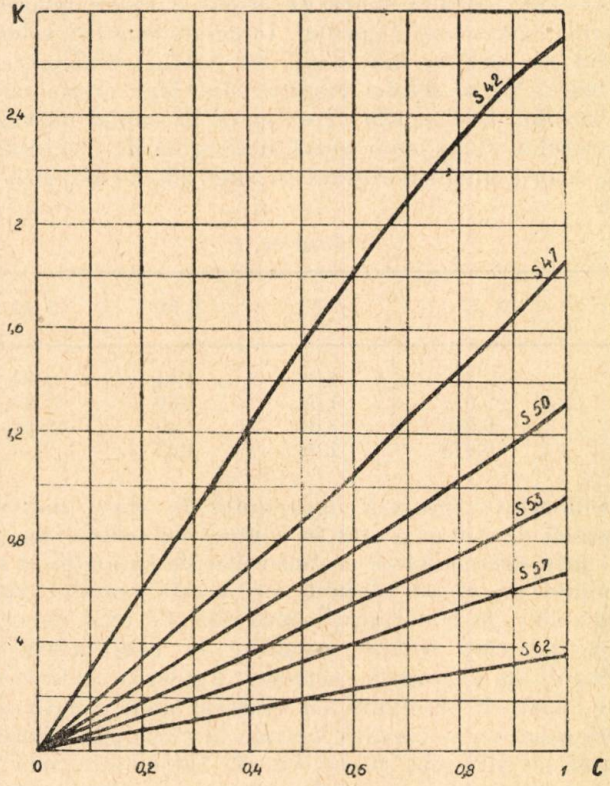


Fig. 2

Coeficienții săi de extincție prezintă stabilitate satisfăcătoare timp de cîteva ore (verde) (tabloul nr. 2).

Tabloul nr. 2

Filtru	15 minute	1 oră	3 ore	5 ore	18 ore	24 ore
S 53	0,074	0,073	0,072	0,072	0,065	0,060
S 50	0,149	0,148	0,144	0,142	0,132	0,122

Coeficienții sînt practic invariabili cu grosimea stratului (tabloul nr. 3).

Tabloul nr. 3

Cuveta cm	S 53	S 50
5	0,074	0,149
2	0,073	0,147
1	0,076	0,149

Ca etaloane de culoare s-au încercat și soluțiile apoase de proteinat de argint (protargol). Din cauza deosebirilor mari dintre diferitele produse existente în comerț, nu se pot obține prin cîntărirea lor etaloane pentru utilizare imediată. Coeficienții de extincție ai acestor soluri variază în timp, astfel că ele pot fi utilizate numai cu condiția controlului periodic, prin comparare cu un sol de argint preparat în condiții determinate.

DETERMINAREA OXIDULUI DE CARBON

Aerul de analizat se recoltează în baloane sau în sticle de un litru, egale ca formă și dimensiuni, bine spălate și degresate înainte de întrebuințare prin spălare cu hidroxid de sodiu. Recoltarea aerului are loc în mod obișnuit, vărsînd apa din vas la locul de recoltare. Dacă se bănuiește prezența hidrogenului sulfurat în aer, se spală aerul la recoltare printr-un mic vas spălător cu KOH.

După recoltarea aerului, se scurg bine ultimele resturi de apă, se închid orificiile cu două segmente de tub de cauciuc înfundate cu o scurtă baghetă de sticlă și se lasă o oră la temperatura camerei (cu gura în jos, pentru scurgerea apei de pe pereți) (fig. 3).

Fig. 3

Se prepară în acest timp soluția indicatoare, amestecînd 1 vol. p-sulfonamido-benzoat monosodic 0,1 m cu 1 vol. nitrat de argint 0,1 m, se scutură bine amestecul pentru a evita incluziunile de nitrat de argint în precipitatul format, apoi se adaugă 0,5 vol. hidroxid de sodiu m, care solubilizează precipitatul, rezultînd o soluție incoloră.

Cu ajutorul unei pipete efilate, se introduc 10 cm^3 soluție indicatoare astfel preparată, prin orificiul *a* (după evacuarea apei ce s-a mai scurs pe pereți) și se închide imediat orificiul. Se lasă recipientul cu soluția 22—24 ore la întuneric, agitîndu-l din cînd în cînd. După acest timp, se deschide recipientul și se determină direct fotometric, coeficientul de extincție al solului nediluat față de apa distilată, sau se diluează un volum anumit (v_1) din solul colorat la un volum mai mare (v_2) corespunzător unei nuanțe apropiate de a etalonului, apoi se colorimetrează în raport cu acesta.

CALCUL ȘI REZULTATE

Determinările efectuate cu un fotometru Pulfrich asupra solurilor rezultate în condițiile de mai sus, la concentrații cunoscute de gaz, au arătat o variație practic liniară în violet (S 42) unde coeficienții cresc repede cu concentrația oxidului de carbon. Cu 10 cm^3 soluție de argento-sulfonamido-benzoat în sticle de 1 200 cm^3, la 20—22° temperatură ambiantă și la presiune atmosferică normală, coeficienții de extincție ai solului au fost urmăriți între 0,001—0,2 % CO. Rezultatele sînt date în tabloul nr. 4.

Operînd în aceleași condiții asupra unei probe de aer recoltate, concentrația oxidului de carbon poate fi calculată din coeficientul de extincție al solului de argint, determinat cu filtrul S 42 în raport cu apa distilată, cu ajutorul relației

$$CO\ \% = 0{,}0136 \cdot k$$

Tabloul nr. 4

CO %	S 50	S 47	S 42
0,20	9,30	11,30	14,40
0,15	6,10	7,80	10,30
0,10	3,75	4,95	7,05
0,05	1,95	2,70	3,75
0,01	0,38	0,60	0,79
0,001	0,030	0,055	0,075

sau stabilită grafic, cu ajutorul uneia din curbele construite prin reprezentarea variației coeficienților în funcție de concentrația gazului.

Concentrația oxidului de carbon poate fi determinată și prin diluarea solului urmată de colorimetrare în raport cu un etalon de culoare. În acest scop s-a utilizat un colorimetru de imersie cu filtre colorate.

La egalarea extincțiilor

$$\varepsilon_{et} \cdot c_{et} \cdot x_{et} = \varepsilon_n \cdot c_n \cdot \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \cdot x_n$$

sau

$$\frac{\varepsilon_n \cdot c_n}{\varepsilon_{et} \cdot c_{et}} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \cdot \frac{x_{et}}{x_n}.$$

Înlocuind $\varepsilon \cdot c = k$ urmează

$$\frac{k_n}{k_{et}} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \cdot \frac{x_{et}}{x_n}$$

unde k_n este coeficientul de extincție al solului indicator, iar k_{et} al solului etalon, în raport cu filtrul colorat utilizat.

Raportul $\frac{k_n}{k_{et}}$ crește cu concentrația oxidului de carbon în aer.

În condițiile de mai sus s-a putut urmări variația raportului $\frac{k_n}{k_{et}}$ pe amestecuri cunoscute de aer—CO, între 0,001—0,2 % CO.

Cîteva rezultate obținute cu filtrul verde al colorimetrului (aprox. 510—560 mμ) în raport cu solul etalon indicat, sînt înscrise în tabloul nr. 5.

Tabloul nr. 5

CO %	$\frac{v_2}{v_1}$	x_n mm	x_{et} mm	$\frac{k_n}{k_{et}}$
0,20	50	39	55	71
0,15	40	40	50	50
0,10	25	43	55	32
0,05	10	31	55	18
0,025	5	34	55	8,2
0,01	3	50	50	3
0,005	1	42	55	1,3
0,001	1	55	15	0,27

Reprezentînd variația raportului $\frac{k_n}{k_{et}}$ în funcție de concentrația oxidului de carbon, se obține curba din figura 4, care permite stabilirea concentrației gazului într-o probă de aer, în condițiile date mai sus.

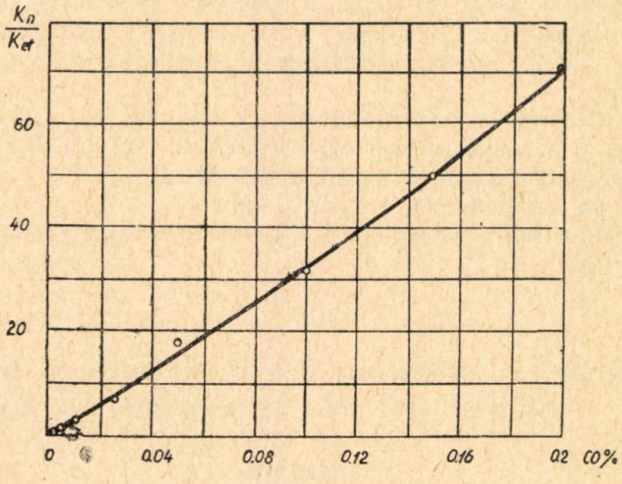


Fig. 4

Este evident că atît factorul, cît și curbele, sînt valabile numai în condițiile în care au fost determinate și că este necesară construirea prealabilă a curbei utilizate sau determinarea factorului pe amestecuri cunoscute de aer—CO, în recipientele ce vor fi utilizate la recoltarea aerului, de asemenea verificarea lor ori de cîte ori intervine vreo schimbare în aparatură sau în reactivi.

Laboratorul de toxicologie,
Institutul de igienă, Timișoara

НОВЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Золи серебра, получающиеся при восстановлении окисью углерода соединения серебра с р-сульфонамидобензойной кислотой в щелочном растворе, имеют характерные кривые поглощения света.

При контакте щелочного раствора серебряной соли сульфонамидобензойной кислоты со смесью воздуха и CO образуются золи с хорошо воспроизводимыми коэффициентами поглощения света, при той же концентрации газа, без того чтобы имела место полная абсорбция газа.

Коэффициенты поглощения света золем практически не меняются с толщиной слоя. При разбавлении золя водой наблюдались лишь ничтожные смещения в зеленую сторону.

Золи серебра, могущие служить эталонами цвета, можно получить ex temporе посредством восстановления щелочного раствора серебряного соединения сульфонамидобензойнокислого натрия окисью углерода, взятой в избытке. Коэффициент поглощения света такого золя имеет удовлетворительную устойчивость в продолжении нескольких часов.

Определение окиси углерода в воздухе производится посредством контакта 10 мл раствора реактива с воздухом в сосуде емкостью в 1200 мл в течение 22—24 часов, после чего производится колориметрическое определение.

Раствор реактива приготовляется ex temporе из

1 объема p-сульфонамидобензойнокислого натрия 0,1 М,

1 объема азотнокислого серебра 0,1 М,

0,5 объема гидроксида натрия 1 М.

Определение окиси углерода в воздухе в данных условиях возможно в пределах 0,001—0,2%.

UNE NOUVELLE MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE DE DOSAGE DE L'OXYDE DE CARBONE DE L'AIR

(RÉSUMÉ)

Les sols d'argent qui résultent de la réduction de la combinaison argentique de l'acide p-sulfonamido-benzoïque à l'oxyde de carbone, en solution alcaline, donnent, pour l'absorption de la lumière, des courbes caractéristiques.

Le contact entre une solution alcaline d'argento-sulfonamido-benzoate et un mélange air + CO donne des sols dont les coefficients d'extinction sont reproductibles pour une même concentration du gaz, sans cependant réaliser une absorption totale de ce dernier.

Les coefficients d'extinction du sol résultant ne varient pratiquement pas avec l'épaisseur de la couche. Les variations que l'on note par suite de la dilution du sol à l'eau sont minimes dans la zone verte du spectre.

Les sols d'argent qui se prêtent à servir d'étalons de couleur s'obtiennent sur-le-champ par réduction de la solution alcaline d'argento-sulfonamido-benzoate de sodium avec de l'oxyde de carbone en excès. Les coefficients d'extinction d'un tel sol offrent une stabilité satisfaisante quelques heures durant.

Le dosage de l'oxyde de carbone de l'air est effectué par le contact, pendant 22 à 24 heures, de 10 cm^3 de solution-réactif avec l'air à examiner, dans des flacons de 1 200 cm^3, puis par colorimétrie de la solution colloïdale qui en résulte.

La solution-réactif est obtenue sur-le-champ, à partir de:

1 vol. de p-sulfonamido-benzoate de sodium 0,1 M

1 vol. de nitrate d'argent 0,1 M

0,5 vol. d'hydroxyde de sodium M

et permet le dosage du gaz dans l'air, dans les conditions données, pour des valeurs allant de 0,001 à 0,2 %.

BIBLIOGRAFIE

1. N. V. Lazarev, *Substanțe chimice nocive în industrie.* I.D.T., București, 1951, vol. 1, partea a II-a, p. 223.
2. A. A. Christmann, W. D. Block a. J. Schutz, Ind. Eng. Chem. An., 1937, p. 153; C. 1937, t. II, p. 443.
3. L. W. Winkler, Z. analyt. Chem., 1934, t. 97, p. 18; 1935, t. 100, p. 320; 1935, t. 102, p. 99.
4. G. Ciuhandu, Studii și cercetări de chimie, t. IV (sub tipar).
5. G. Ciuhandu, Studii și cercetări științifice, Acad. R.P.R., Baza de cercetări Timișoara, 1954, vol. 2.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

ULEIUL DE RICIN DESCHIDRATAT (RIDESOL)*)

DE

I. DRIMUŞ
LAUREAT AL PREMIULUI DE STAT

I. IONESCU şi R. STOICA

Ricinul este o plantă originară din Africa şi India, unde trăieşte mai mulţi ani, ajungînd la 8...15 m înălţime. În ţara noastră se cultivă începînd din 1930 ca plantă anuală.

O comparaţie între floarea-soarelui, in şi ricin se poate urmări în tabloul nr. 1 [1] şi [2].

Tabloul nr. 1

Cîteva date comparative cu privire la floarea-soarelui, in şi ricin.

Denumirea produsului	Ulei în seminţe %	Sicativitate	Şrotul (turtele) pentru animale	kg seminţe la ha	kg ulei la ha
Floarea-soarelui	24...32	semisicativ	comestibile	750	200
In	35...37	sicativ	comestibile	650	230
Ricin	44...55	nesicativ	necomestibile*)	700...1800	350...600

*) Devine comestibil prin tratare cu aburi supraîncălziţi.

Acizii uleiului de ricin conţin 80...85 % acid ricinoleic.

Industria modernă cere din an în an cantităţi sporite de peliculogene, necesare protejării construcţiilor metalice contra ruginei. Peliculogenele fiind în acelaşi timp şi bunuri de larg consum, trebuie să depunem un efort susţinut pe linia lărgirii bazei de materii prime a acestei importante ramuri industriale.

Uleiul de in, care este considerat ca fiind cel mai bun ulei peliculogen, găsindu-se în cantităţi insuficiente, s-a încercat înlocuirea lui (cel puţin parţial)

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 17 iunie 1955.

cu ulei de floarea-soarelui. Dar peliculele astfel obținute sînt de o calitate nu tocmai satisfăcătoare.

Ricinul crește în țara noastră în bune condiții. Uleiul de ricin ca atare nesicativ poate fi transformat prin deshidratare într-un ulei sicativ, uleiul de ricin deshidratat sicativ, care este net superior uleiului de floarea-soarelui și înlocuiește adesea în compoziția peliculogenelor de calitate, uleiul de in și uneori chiar uleiul de tung.

DESHIDRATAREA ULEIULUI DE RICIN ÎN LABORATOR

Se lucrează într-un balon cu tub lateral de 500 cm^3 în care se introduc 200 g ulei de ricin. În masa uleiului pătrunde un termometru și un tub capilar prin care se poate barbota un gaz inert în vederea agitării. Balonul se încălzește pe o baie metalică (Pb+Bi). Balonul se pune în legătură cu un vas pentru colectarea produselor volatile și cu pompa de vid.

Catalizatorul, $KHSO_4$ sau $NaHSO_4$, se introduce în uleiul cald de 80°C sub forma unei soluții concentrate și se agită masa pînă la formarea unei emulsii fine, în vederea unei cît mai bune dispersări a catalizatorului Se pornește pompa de vacuum și se ridică temperatura în decurs de circa 30 minute la 100°C, barbotînd în același timp și gazul inert prin masa uleiului în vederea unei bune dispersări a catalizatorului. Apa introdusă o dată cu catalizatorul se evaporă, producînd o spumă abundentă însă nu și persistentă. Spumegarea este stăpînită prin reglarea vidului. În momentul cînd termometrul indică 100°C se consideră timpul zero și începe deshidratarea propriu-zisă. În acest scop urcăm temperatura în decurs de 10—15 minute la temperatura de deshidratare (de ex. 225°C). Din cauza apei care se elimină din reacție, uleiul continuă să spumege. Spațiul mort de 300 cm^3 din balon este suficient pentru a opri trecerea spumei în refrigerent, chiar dacă vidul este menținut constant la 20 torri.

Probele se scot prin întreruperea vidului și umplerea balonului cu gaz inert.

REACȚIA DE DESHIDRATARE

Prin deshidratare, uleiul de ricin nesicativ se transformă în ulei de ricin deshidratat sicativ. Fenomenul se explică prin îndepărtarea grupei oxidril și a unui atom de hidrogen din molecula acidului ricinoleic și formarea unei noi duble legături, în poziție conjugată față de cea existentă.

$$CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH+H_2O.$$

Deshidratarea se poate executa fie pe acidul ricinoleic liber, fie pe triesterul său sau cu glicerină, respectiv pe uleiul de ricin.

Mecanismul de deshidratare nu este complet cunoscut. În cazul cînd catalizatorul utilizat este un acid (H_2SO_4), Suraev și Vasilieva admit o deshidratare asemănătoare formării etilenei din alcool.

$$CH_3-CH_2-OH+H_2SO_4\rightarrow CH_3-CH_2-O-SO_3H\rightarrow CH_2=CH_2+H_2SO_4.$$

În cazul acidului ricinoleic, gruparea —OH s-ar esterifica cu acidul sulfuric și descompunerea esterului ar da naștere unei noi duble legături.

REACȚII SECUNDARE

Reacția principală de deshidratare este însoțită de numeroase reacții secundare, dintre care menționăm:

1. Descompunerea trigliceridelor în acizi liberi și glicerină. Aceste produse distilă în parte din masa de reacție și se regăsesc în condensatul uleios, respectiv apos.

2. Acidul ricinoleic astfel pus în libertate se descompune în felul următor

$$CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \rightarrow$$

$$\underset{\text{Aldehida oenantică}}{CH_3-(CH_2)_5-CHO} + \underset{\text{Acid undecilenic}}{CH_2=CH-(CH_2)_8-COOH}$$

3. Acizii liberi esterifică oxidrilul secundar al uleiului de ricin, provocînd variații ale indicelui de oxidril în timpul procesului de deshidratare.

4. Uleiul de ricin se poate deshidrata în două moduri, fie dînd acidul 9,11 octadecadienoic (acidul ricinoleic deshidratat propriu-zis, cu duble legături conjugate, deci mai sicativ), fie dînd acidul 9,12 octadecadienoic (mult mai puțin sicativ). O parte din acidul 9,12 format se transformă în acidul 9,11. Același lucru și pentru esterii respectivi.

5. Polimerizarea este cu atît mai puternică, cu cît temperatura de deshidratare este mai mare. Polimerizarea are loc prin intermediul dublelor legături; prin urmare este normal ca în timpul deshidratării executată la temperaturi mai mari, creșterea indicelui de iod (datorită fenomenului de deshidratare) să fie compensată de scăderea indicelui de iod (datorită fenomenului de polimerizare). Deci la temperaturi mai mari indicele de iod nu este o măsură a procesului de deshidratare.

SUBPRODUSE

Ulei de ricin

↙	↓	↘
Ulei de ricin deshidratat (9—11, 9—12 octadecadienoic, diverși polimeri etc.)	condensat 1. faza uleioasă *a)* Acid undecilenic *b)* Aldehidă oenantică 2. Faza apoasă *a)* Apă *b)* Glicerină	Produse volatile (CO) CO_2, acroleină)

INFLUENȚA CATALIZATORILOR

Catalizatorul are o influență hotărîtoare asupra mersului operației și asupra calității produsului final. S-au încercat numeroși catalizatori; ei se pot împărți în trei categorii.

1. *Insolubili în ulei* (pămînturi decolorante, silicagel, pămînt infuzoric, oxid de aluminiu, zinc metalic etc.).

2. *Solubili în ulei* (oxizi de mangan, de cobalt, de zinc și de plumb. Acești oxizi se transformă în timpul procesului de deshidratare în ricinoleați, care se dizolvă în masa de ulei și joacă ulterior rolul de sicativi).

3. *Acizi sau săruri acide* (H_2SO_4, $NaHSO_4$, $KHSO_4$, H_3PO_4, acid ftalic, acid oxalic, acid sulfonaftenic, heteropoliacizi etc.).

Dintre cei aproape o sută de catalizatori recomandați de literatură noi ne-am oprit la început asupra sulfatului acid de sodiu și după aceea am găsit că sulfatul acid de potasiu este superior acestuia.

Un bun catalizator trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

1. Să fie eficace în timp scurt, în concentrații relativ mici și la o temperatură cît mai joasă.

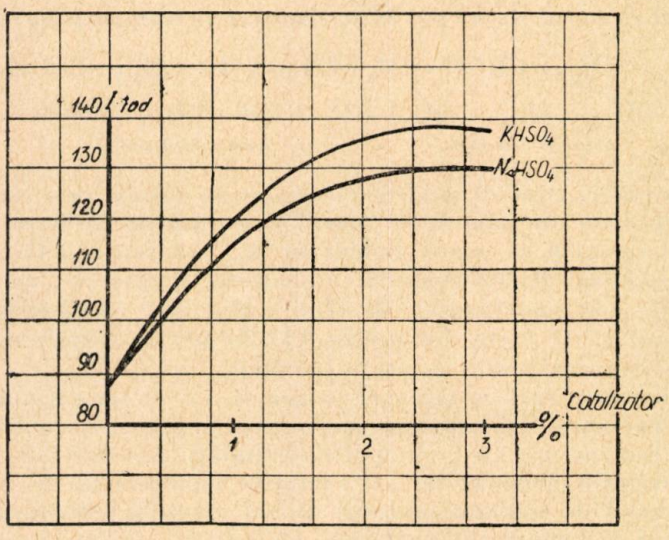


Fig. 1. — Acțiunea catalitică comparată pentru $NaHSO_4$ și $KHSO_4$ la deshidratarea uleiului de ricin. T = 225°C în 3 ore.

2. Să fie ieftin și ușor accesibil.

3. Să nu promoveze reacțiile secundare și în special formarea acidității libere.

Sulfatul acid de potasiu are toate aceste calități. Are însă și un dezavantaj (peste care trecem ușor în cazul unei instalații discontinue) și anume lasă un sediment în vasul de deshidratare, necesitînd o curățire după fiecare 5 șarje.

Tabloul nr. 2

Valoarea indicelui de iod al uleiului de ricin deshidratat la 225°C în funcție de timp, utilizînd $NaHSO_4$, respectiv $KHSO_4$ 2%

Timpul	$NaHSO_4$ 2 %	$KHSO_4$ 2 %
0 minute	87	87
30 minute	127	127
60 minute	128	128
90 minute	130	130
2 ore	129	132
3 ore	127	138
4 ore	131	138,5

Cantitățile de catalizator utilizate variază între 0,005 % în cazul heteropoliacizilor (de ex. $HgB\ (W_2O_7)_6 \cdot 22H_2O$) și 5 % în cazul pămînturilor decolorante.

Experiențele noastre au demonstrat că procentul optim de sulfat acid de potasiu respectiv sodiu, este de 2% (fig. 1).

În ceea ce privește viteza de deshidratare, se constată că $NaHSO_4$ duce ceva mai repede la valoarea constantă a indicelui de iod decît $KHSO_4$ (tabloul nr. 2).

Precum rezultă din curbele din figura 2, deshidratarea are loc în proporție de 90 % în prima jumătate de oră (la temperaturi > 200°C) și aproape 100 %

în prima oră. După o jumătate de oră de la începutul operației, spumegarea masei de ulei încetează și catalizatorul se depune sub forma unui nămol roșu-brun pe fundul vasului. Deshidratarea însă continuă și după depunerea catalizatorului; s-au format probabil produse organice sulfonate, care catalizează mai departe reacția.

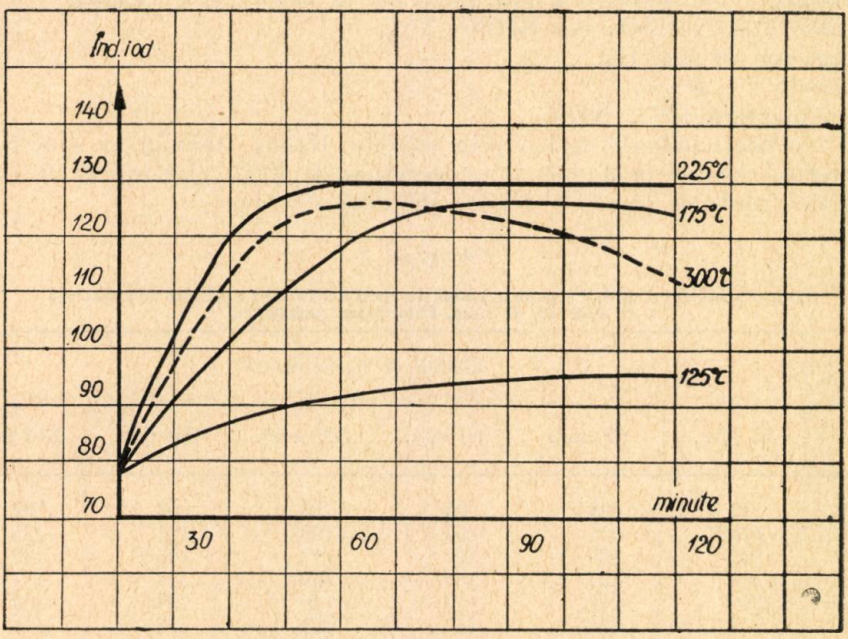


Fig. 2. — Variația indicelui de iod în timpul deshidratării uleiului de ricin la diferite temperaturi.

În vederea unei mai bune cunoașteri a acțiunii catalizatorului, am executat următoarea experiență:

S-a deshidratat uleiul de ricin în decurs de o oră în prezență de $NaHSO_4$ 2 %, la 225°C, obținîndu-se un indice de iod egal cu 131. S-a separat catalizatorul depus și s-a adăugat încă odată $NaHSO_4$ 2 %. După încă o oră de deshidratare indicele de iod s-a urcat abia cu 2 unități adică a devenit 133.

De aici rezultă că în procesul urmat depunerea catalizatorului după prima jumătate de oră nu influențează asupra rezultatului final.

Pentru fiecare catalizator există o temperatură optimă. Creșterea temperaturii are drept efect accelerarea procesului de deshidratare. Peste temperatura optimă au loc numeroase reacții secundare, randamentele scad și scade de asemenea calitatea uleiului obținut.

INFLUENȚA PRESIUNII

Deshidratare se poate face fie la presiunea atmosferică, fie în vid. Din încercările noastre rezultă că procesul decurge mult mai repede în vid. Recomandăm un vid de 15 — 20 mm, ușor realizabil industrial. La o presiune și

mai mică, viteza de deshidratare este ceva mai mare, dar avantajul obținut nu compensează greutățile constructive. Deshidratările efectuate la presiunea atmosferică duc la un ulei închis la culoare și cu indice de aciditate ridicat.

INFLUENȚA TEMPERATURII ȘI DURATEI

Influența temperaturii a fost cercetată în următoarele condiții:
catalizator $NaHSO_4$ sau $KHSO_4$ 2 %,
presiune 20 mm Hg,
durata 0...4 ore,
temperatura 125...300°C.

S-a urmărit indicele de iod prin metoda Hanus (tabloul nr. 3, 4, fig. 2), viscozitatea relativă (apă = 1) la temperatura de 20°C, (tabloul nr. 5, fig. 3) și culoarea probelor scoase la diferite intervale de timp.

Tabloul nr. 3

Valorile indicelui de iod*) pentru uleiul de ricin deshidrat la diferite temperaturi și intervale de timp. Catalizator $NaHSO_4$ 2%

Temperatura °C	Timpul de deshidratare					
	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.	180 min.	240 min.
125	90	93	96	95	96	97
175	100	127	126	123	121	125
200	129	130	129	127	126	128
225	127	128	130	129	127	131
250	126	127	129	130	131	134
275	125	126	127	128	123	113
300	126	124	121	116	gel **)	gel

*) Indice de iod = g iod/100.
**) Transformarea în gel a avut loc după 160 de minute de încălzire la 300°C.

Tabloul nr. 4

Valorile indicelui de iod pentru uleiul de ricin deshidratat la diferite temperaturi și intervale de timp. Catalizator $KHSO_4$ 2 %

Temperatura °C	Timpul de deshidratare					
	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.	130 min.	180 min.
175	102	109	112	116	120	121
200	127	128	128	130	132	130
225	127	128	130	132	138	138,5
250	125	127	130	132	137	138
275	126	127	129	125	120	114
300	126	123	119	gel	gel	gel

Din studiul temperaturii și duratei procesului de deshidratare se desprind următoarele concluzii:

1. Temperatura optimă de deshidratare este de 225°C. La această temperatură viteza de deshidratare este maximă, polimerizarea fiind neglijabilă. La temperaturi mai mici deshidratarea se face mai încet sau de loc, iar la tem-

Tabloul nr. 5

Valorile viscozității relative pentru uleiul de ricin deshidratat la diferite temperaturi și intervale de timp. Catalizator $NaHSO_4$ 2%

Temperatura °C	Timpul de deshidratare					
	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.	180 min.	240 min.
125	26,4	28	26,4	26,8	27,2	27,4
175	20,8	16,6	15,8	16,4	16	14
200	11,6	10,2	9,6	9,2	9,1	8,9
225	9,6	9,2	8,8	9	9,2	9,8
250	7,4	7,6	8,2	8,8	9,3	11
275	8	9,6	11,6	13,6	18,8	24
300	8,8	15,4	34	84	∞	∞

peraturi mai mari există pericolul ca în urma polimerizării toată masa să se gelifice, chiar înainte ca deshidratarea să fie terminată.

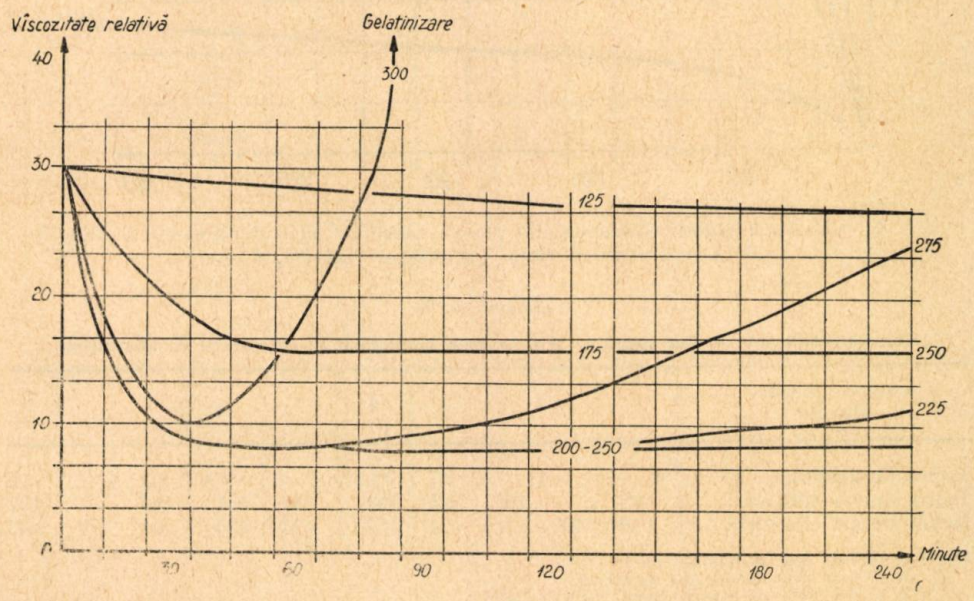


Fig. 3. — Variația viscozității relative în timpul deshidratării uleiului de ricin la diferite temperaturi. Din acest grafic rezultă temperaturile optime de deshidratare (225°C) și de polimerizare (280°C).

2. Prin deshidratare, viscozitatea uleiului de ricin scade. Uleiul cel mai fluid se obține între 200 și 250°C. Lucrînd la temperaturi mai ridicate are loc o creștere rapidă a viscozității în urma polimerizării. Tabloul nr. 5 și fig. 3 prezintă un frumos exemplu de felul cum pot fi urmărite prin determinări de viscozitate două procese chimice, molecular succesive însă concomitente în toată masa de reacție.

3. Temperatura optimă de polimerizare este 280°C.

4. Prin deshidratare culoarea uleiului se închide în mod apreciabil, dar se redeschide prin polimerizare.

Tabloul nr. 6 ilustrează, comparativ cu alte uleiuri, caracteristicile uleiului de ricin deshidratat obținut de noi.

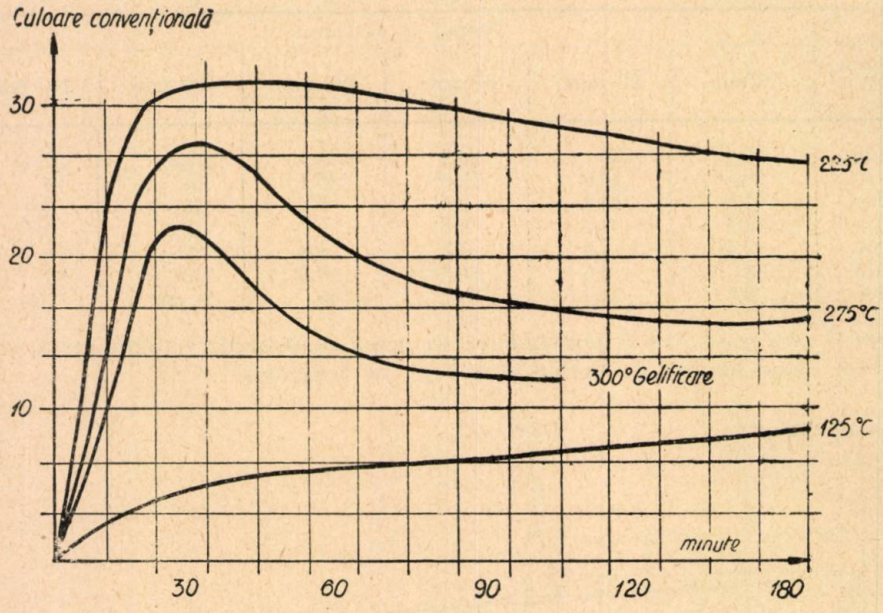


Fig. 4. — Variația culorii convenționale pentru uleiul de ricin deshidratat în funcție de temperatură și timp. Catalizator $NaHSO_4$ 2 %.

Tabloul nr. 6

Caracteristicile mai multor tipuri de ulei de ricin deshidratat în comparație cu alte uleiuri

Caracteristicele uleiului	1	2	3	4	5	6	7	8
Indice de aciditate	4...5	4...5	17	13,1	—	4,3	8,2	5
Indice de saponificare . ..	181	190	194	191	185	191	190	192
Indice de iod (Hanus) . ..	87	145...155	153	157	130	134	244	170...240

Notă: 1. Ulei de ricin nedeshidratat.
2. Ulei de ricin deshidratat de autori.
3. Ulei de ricin deshidratat după Schreiber.
4. Ulei de ricin deshidratat după Munzel.
5. Ulei de ricin deshidratat marca Synourin.
6. Ulei de ricin deshidratat marca Dyenol.
7. Ulei de ricin deshidratat și supus unor tratamente chimice speciale în vederea obținerii celei de a treia duble legături (trienol).
8. Ulei de tung.

POLIMERIZAREA

Polimerizarea se execută la 280°C în atmosferă de CO_2 (în prezența aerului se închide puternic la culoare). Se lucrează cu multă precauție. Depășirea temperaturii de mai sus poate provoca declanșarea reacției de polimerizare, temperatura se ridică spontan și tot uleiul se prinde într-o masă gelatinoasă care se evacuează greu din instalație. Durata de încălzire este 2...3 ore pînă ce uleiul are viscozitatea de 16...18 grade Keyl. Răcirea se face în atmosferă de CO_2.

În figura 5 se prezintă schema de principiu a unei instalații industriale discontinue pentru deshidratarea uleiului de ricin.

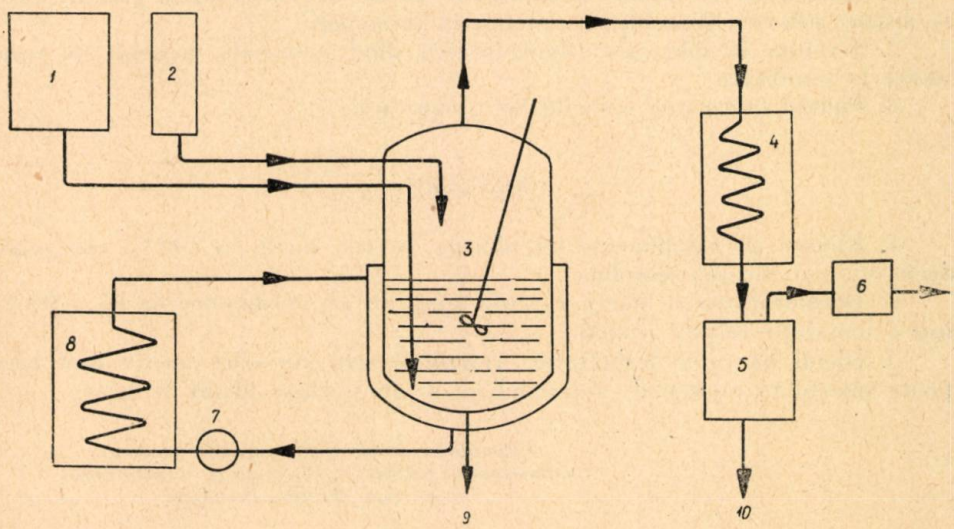


Fig. 5. — Schema unei instalații pentru deshidratarea uleiului de ricin.

1, rezervor pentru ulei de ricin; *2*, rezervor pentru catalizator; *3*, vas pentru deshidratare; *4*, refrigerent; *5*, rezervor pentru produsele condensate; *6*, pompă de vid; *7*, pompă de ulei; *8*, cuptor pentru încălzirea uleiului mineral; *9*, evacuarea uleiului deshidratat; *10*, evacuarea produselor condensate.

În figura 6 se indică mersul temperaturii în instalația pentru deshidratarea urmată de polimerizarea uleiului de ricin.

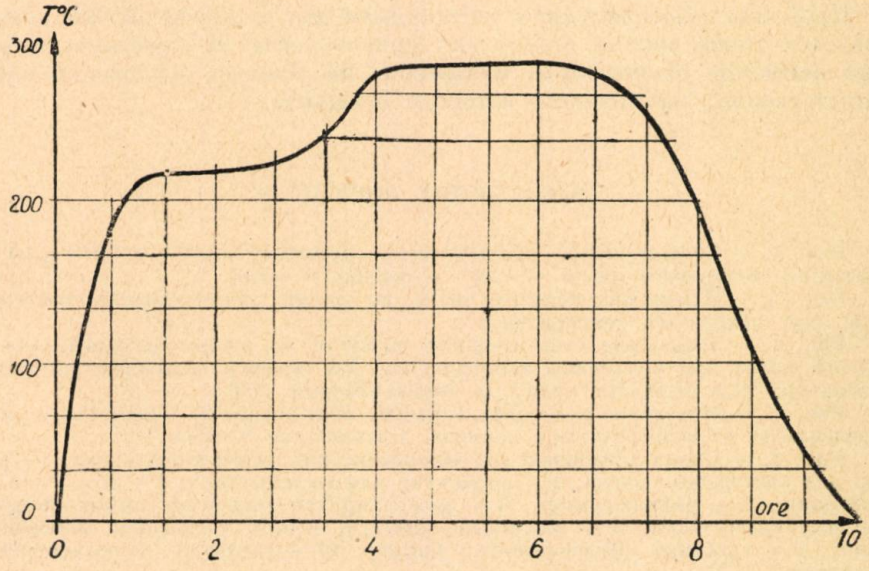


Fig. 6. — Variația temperaturii în instalația pentru deshidratarea și polimerizarea uleiului de ricin.

Întrebuințările uleiului de ricin deshidratat și ale uleiului de ricin deshidratat și polimerizat:

1. Înlocuiește în multe peliculogene uleiul de tung, dînd pelicule care se disting printr-o deosebită rezistență la intemperii.
2. Servește la fabricarea linoleumului, dînd materiale deosebit de rezistente la umiditate.
3. Pentru fabricarea cernelurilor tipografice.

CONCLUZII

1. Ricinul dă randamente de ulei pe hectar circa cu 100 % mai mare decît inul sau floarea-soarelui.
2. Deshidratarea se poate executa ușor, cu un randament de 85...90 % într-o instalație relativ simplă.
3. Uleiul de ricin deshidratat (ridesolul) este un ulei sicativ bun, care poate înlocui în numeroase rețete uleiul de in și chiar uleiul de tung.

Laboratorul de tehnologie organică generală a Institutului politehnic, București și a Institutului de cercetări chimice, București

ОБЕЗВОЖЕННОЕ КАСТОРОВОЕ МАСЛО (РИДЕСОЛ)

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Проблема обезвоживания касторового масла представлена главным образом с точки зрения технологии производства. В особенности обращено внимание на факторы, влияющие на процесс обезвоживания и, соответственно, на качество готового продукта.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Сравнительное каталитическое действие $NaHSO_4$ и $KHSO_4$ на обезвоживание касторового масла. Т — 225° в течение 3 часов.

Рис. 2. — Изменение иодного числа во время обезвоживания касторового масла при различных температурах.

Рис. 3. — Изменение относительной вязкости во время обезвоживания касторового масла при различных температурах. Из графика вытекают оптимальные температуры обез оживания (225°) и полимеризации (280°).

Рис. 4. — Изменение условной окраски обезвоженного касторового масла, в зависимости от температуры и времени. Катализатор $NaHSO_4$ — 2%.

Рис. 5. — Схема установки для обезвоживания касторового масла. 1 — резервуар для касторового масла; 2 — резервуар для катализатора; 3 — сосуд для обезвоживания; 4 — рефрижератор; 5 — резервуар для конденсированных продуктов; 6 — вакуумный насос; 7 — масляный насос; 8 — печь согревания минерального масла; 9 — удаление обезвоженного масла; 10 — удаление конденсированных продуктов.

Рис. 6. — Изменение температуры в установке для обезвоживания и полимеризации касторового масла.

L'HUILE DE RICIN DÉSHYDRATÉE (RIDESOL)

(RÉSUMÉ)

Cette Note traite la question de l'huile de ricin déshydratée, surtout en ce qui concerne la technologie de sa fabrication. Les Auteurs insistent sur les facteurs qui influent sur le processus de déshydratation et, en conséquence, sur la qualité du produit fini.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Action catalytique comparée des $NaHSO_4$ et $KHSO_4$ pour la déshydratation de l'huile de ricin. T = 225°C, 3 heures durant.

Fig. 2. — Variations de l'indice d'iode pendant la déshydratation de l'huile de ricin, à différentes températures.

Fig. 3. — Variations de la viscosité relative pendant la déshydratation de l'huile de ricin, à différentes températures. Les températures optima de déshydratation (225°C) et de polymérisation (280°C) ressortent de ces tracés.

Fig. 4. — Variations, en fonction de la température et du temps, de la couleur conventionnelle de l'huile de ricin déshydratée. Catalyseur: $NaHSO_4$ — 2 %.

Fig. 5. — Schéma d'une installation de déshydratation de l'huile de ricin. 1, réservoir contenant l'huile de ricin; 2, réservoir contenant le catalyseur; 3, récipient de déshydratation; 4, mélange réfrigérant; 5, réservoir contenant les produits condensés; 6, pompe à vide; 7, pompe à huile; 8, four destiné à chauffer l'huile minérale; 9, évacuation de l'huile déshydratée; 10, évacuation des produits condensés.

Fig. 6. — Variations de la température dans l'installation de déshydratation et polymérisation de l'huile de ricin.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Andreescu, *Tehnologia materiilor grase.* Bucureşti, 1941.
2. A. J. Drimberg, *Himia i tehnologhia plienkoobrazuinscik vescestv.* Leningrad, 1948.
3. M. Singer, *Tehnologia uleiurilor şi a grăsimilor vegetale.* Bucureşti, 1950.
4. B. N. Tiutiunikov, *Tehnologhia pererabotki jirov.* Moscova, 1950.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

CONTRIBUŢII LA STUDIUL COMPOZIŢIEI UNOR PRODUSE NEUTRE DE LA OXIDAREA PARAFINEI *)

DE

I. DRIMUŞ
LAUREAT AL PREMIULUI DE STAT

M. KLANG şi I. MANASE

Produsele neutre care au fost cercetate sînt nesaponificabilele I şi II. Aceste produse se prepară în felul următor:

Parafina se oxidează cu aer pînă la un indice de aciditate de 70 mg KOH, la 113 ± 3°C şi se saponifică cu soluţie 30% NaOH. Parafina nereacţionată se separă sub forma unui strat gras care este nesaponificabilul I. Soluţia de săpun mai conţine parafină solubilizată micelar, care se îndepărtează prin antrenare cu aburi, constituind nesaponificabilul II. Metoda de preparare rezumată mai sus este descrisă pe larg în lucrările noastre anterioare [1] şi [2].

Parafina oxidată şi nesaponificabilele au proprietăţile indicate în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Proprietăţile parafinei oxidate şi a nesaponificabilelor respective. Parafină STAS 57—49 Cîmpina

Denumirea produsului	Grame	Indice *)				
		aciditate	saponificare	ester	oxidril	carbonil
Parafină oxidată	100	70	125	55	19	—
Nesaponificabilul I	50	0	9	9	23	—
Nesaponificabilul II	13	1	10	9	70	24

*) Toţi indicii sînt daţi în mg KOH/g.

Diferenţa dintre indicele de aciditate şi de saponificare a parafinei oxidate se datoreşte esterificării acizilor graşi cu alcoolii formaţi cu reacţie. Aceşti alcooli se regăsesc în produsele neutre (în concentraţie mai mare în nesaponificabilul II), după saponificare.

Prezenţa alcoolilor în produsele neutre, rezultate de la oxidarea parafinei a încercat să fie explicată prin diferite ipoteze. Nici una însă din aceste ipoteze nu aduc o rezolvare integrală a problemei.

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 17 iunie 1955.

Astfel, după P a r d u n și K u c i u k a [3] prin oxidarea parafinei are loc o activare termică a moleculei, oxigenul pătrunzînd între C și H, cu formarea hidroperoxizilor, care, după R i e c h e, trec în aldehide, alcooli și acizi. Din această teorie aldehidele și alcoolii ar fi termenii premergători acizilor.

Pentru verificarea acestei ipoteze, L a n g e b e c k și P r i t z k o v [4], au încercat oxidarea acestor presupuși termeni intermediari. Din diagrama care reprezintă curbele variației grupelor funcționale cu timpul (fig. 1) se observă descreșterea indicelui de oxidril și creșterea indicelui de aciditate, ceea ce ar indica oxidarea alcoolilor primari. Dar trebuie ținut seama și de creșterea indicelui de saponificare, care arată formarea esterilor prin legarea alcoolilor de către acizi. Suma indice oxidril + indice ester descrește însă mai

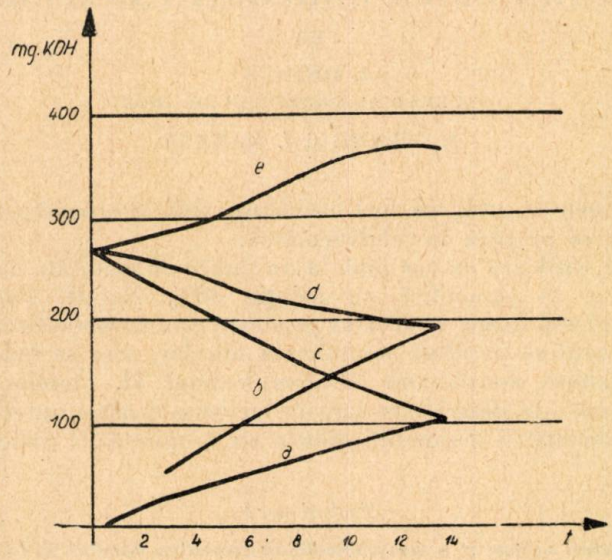


Fig. 1. — Oxidarea alcoolilor grași la 100°C.

Catalizator: stearat de Mn și peroxid de dibenzoil; *a*, ind. de aciditate; *b*, ind. de saponificare; *c*, ind. de oxidril; *d*, ind. de oxidril + ind. ester; *e*, suma tuturor grupelor funcționale.

încet decît crește indicele de saponificare, care este o măsură a acizilor legați și liberi. Aceste rezultate sînt în concordanță cu alte experiențe în care s-a observat că grupele OH primare dispar din amestecul de reacție, numai cînd valoarea totală a grupelor funcționale a crescut de 3 ori față de valoarea inițială. De aici se trage concluzia că numai o mică parte din acizi se formează din oxidarea alcoolilor.

În ceea ce privește mecanismul de oxidare se poate explica printr-o serie de reacții înlănțuite cu formarea de radicali liberi, primii termeni fiind peroxizi.

$$ROOR + 2H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \rightarrow 2ROH + 2-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$$

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + O_2 \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-O-$$

$$H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-O + H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OOH + -\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$$

Grupele hidroxilice formate în cursul reacției nu ar duce la formarea grupelor COOH. După această ipoteză acizii s-ar forma prin intermediul aldehidelor și cetonelor, alcoolii fiind termenii finali. Astfel s-ar explica prezența alcoolilor în produsele nesaponificabile de la oxidarea parafinei.

Alți cercetători sovietici [5] [6] au ajuns la aceeași concluzie și anume că o parte din alcoolii formați în procesul inițial al oxidării prezintă stabilitate mare la oxidări ulterioare. Ei au arătat că în condiții blînde de lucru (temp. 100—120°C) viteza de oxidare a alcoolilor grași este de 100—150 ori mai mică decît a hidrocarburilor. În ceea ce privește tipul alcoolilor, aceștia explică că sînt secundari nu datorită unei orientări specifice a reacției ci din cauza marei lor stabilități la oxidări ulterioare; deși după experiențele lui L a n g e b e c k, nici stabilitatea alcoolilor primari nu este neglijabilă.

În procesul tehnologic de oxidare a parafinei, în vederea fabricării acizilor grași, nesaponificabilele I și II recirculă, fiind supuse din nou oxidării. Avînd în vedere că nesaponificabilele reprezintă 63 % din parafina oxidată (respectiv 200 % față de acizii grași obținuți la o trecere), precum și faptul că alcoolii grași sînt mult mai valoroși decît acizii grași, separarea lor prezintă un deosebit interes tehnic.

În cazul substanțelor nesaponificabile cu indice de ester mai mare (20 — 30 mg KOH) s-au făcut încercări de micșorare a conținutului de esteri, indicate în tabloul nr. 2.

Tabloul nr. 2

Indepărtarea resturilor de ester din nesaponificabilele II

	Denumirea produsului sau operației	Indice de				Observații
		aciditate	saponificare	oxidril	ester	
A	Nesaponificabilul II luat în lucru	0	27,5	64	27,5	Distilă 75 % sub 230°C (3 torri)
B	Saponificat cu NaOH apos, 3 ore la 170°C, apoi descompus cu H_2SO_4	7	21	68,5	14	—
C	Idem cu NaOH alcoolic, 4 ore	6,4	19,2	67	12,8	—
D	Fracțiunea antrenabilă cu aburi	0	0	65,4	0	74 %
E	Fracțiunea neantrenabilă cu aburi, după acidulare H_2SO_4	62,8	84,3	—	21,5	26%

Din tabloul nr. 2 tragem următoarele concluzii:

1. Esterii conținuți în «nesaponificabilul II» sînt esteri greu saponificabili. Prin saponificarea lor sub presiune o parte din acizii puși în libertate, se reesterifică în timpul uscării produsului (B și C). Această reesterificare are loc în parte cu alcoolii grași care sînt prezenți și în parte cu grupări oxidrilice

din moleculele acizilor, prin lactone, respectiv estolizi (E). În fracțiunea E nu mai există alcooli grași. Aceștia au fost îndepărtați prin antrenare cu aburi supraîncălziți.

2. Saponificarea parafinei oxidate trebuie efectuată într-un mic exces de alcalii, care în cursul tratamentelor ulterioare va scinda esterii greu saponificabili, permițînd obținerea unui nesaponificabil cu indice de ester scăzut.

Experiențele noastre au demonstrat că se pot obține nesaponificabilul II cu indice de ester scăzut și cu indice de oxidril 65...80, materie primă pentru obținerea alcoolilor grași (tabloul nr. 1).

Alcoolii grași se obțin din substanțele nesaponificabile prin extracție cu alcool metilic (tablourile nr. 3 și 4).

În tablourile nr. 3, 4 și 5 nesaponificabilul I se numește nesunu și nesaponificabilul II nesdoi, cuvinte intrate adesea în utilizare comună în întreprinderile din țara noastră.

Tabloul nr. 3

Extracția nesunului cu 2 volume metanol

Denumirea produsului	Indice de			Observații
	aciditate	saponificare	oxidril	
Nesunu original	0	9	23	
Extract I	0	20	153	Randament 4,5 %

Din tabloul nr. 3 rezultă că economicitatea extragerii nesunului este discutabilă, din cauza randamentului scăzut în alcooli, precum și din cauza indicelui de oxidril de asemenea scăzut.

Tabloul nr. 4

Extracția nesdoiului cu metanol 98 % în două etape. Raport volumetric nesdoi: metanol = 1: 2. 65 — 67°C

Denumirea produsului	Randament %	Indice de					Punct de picurare °C	Observații
		aciditate	saponificare	oxidril	carbonil	iod g/100		
Nesdoi original	100	0...2	10	70	20...24	4	47	Culoare gălbuie
Extract I	20	2...3	35	200	34...40	14	—	Galben deschis
Rafinat I	80	0	3...4	32	—	—	45	Galben
Extract II	7	0...1	13	165...172	17...18,5	—	—	Alb-gălbui
Rafinat II	73	0	2	20...24	—	—	45	Alb

Din tabloul nr. 5 rezultă că extractul II din nesdoi este un produs mai valoros decît extractul I din nesunu.

Tabloul nr. 5

Distilarea fracționată a extractului I nesaponificat și saponificat, precum și al extractului II din tabloul nr. 4 (2 torri)

Denumirea produsului	Interval de distilare °C	Randament %	Indice de					Consistența	Culoare
			acidi-tate	sapo-nifi-care	oxidril	car-bonil	iod g/100		
Extract I nesaponificat	—	100	2...3	35	200	40	14	Moale	Galben deschis
— Fracț. I ..	90...170	45,5	4	41,6	192	40	13,6	Lichid	Slab gălbui
— Fracț. II	170...220	42,0	3	27	184	32	13	Punct de picurare 28°	Alb
— Reziduu	> 220	12	2,5	29	160	65	29	Solid	Brun,
Extract I saponificat și extras cu eter. Randament 80 %....	—	100	0	3	228	30	12		Alb-gălbui
— Fracț. I	90...170	51	0	5	226	24	13	Lichid	Alb
— Fracț. II ..	170...210	24	0	2	208	16	12	Solid	Alb
— Reziduu	> 210	18	0	—	140	60	—	Solid	Brun,
Extract II nesaponificat	—	100	0	13	170	18,5	—	Solid	Alb-gălbui
— Fracț. I	80...170	32	0	32	180	19,5	—	Lichid	Galben deschis
— Fracț. II ..	170...210	53	0	10	127	17,6	—	Punct de picurare 34°	Alb
— Reziduu	> 210	—	—	—	—	—	—	—	Brun

Pentru a vedea care este influența concentrației metanolului asupra randamentului și asupra calității extractului s-au efectuat încercările cuprinse în tabloul nr. 6.

S-au efectuat două experiențe:

A) Extractul I s-a dizolvat în 9 părți metanol 98 % și s-a tratat cu 0,9 părți apă. Stratul inferior de alcooli s-a separat (A.1), iar soluția metilică s-a evaporat și uscat (A.2).

B) S-a procedat ca mai sus cu deosebirea că s-au utilizat 1,5 părți apă pentru diluarea soluției metilice. S-au obținut două produse B.1 și B.2.

Din datele tabloului nr. 6 rezultă că utilizarea unui metanol mai diluat duce la un indice de oxidril crescut însă randamentele scad foarte mult.

Tabloul nr. 6

Precipitare parțială a extractului I metilic prin diluare cu apă

	Denumirea produsului	Randament %	Indice de					Consistență	Culoare
			aciditate	saponificare	oxidril	carbonil	iod g/100		
	Extract I original	100	4,6	30	200	35	14	Moale	Galben-roșiatic
A.1	Metanol 89 %....	60	5	35	225	40	—	Lichid	»
A.2	»	40	2	14,2	156	32	—	Solid	Alb-gălbui
B.1	Metanol 84 %	40	5	39	247	44	—	Lichid	Galben-roșiatic
B.2	»	60	3	21	175	28	—	Solid	Alb-gălbui

Extract I a fost supus reducerii cu sodiu metalic pentru a trece cetonele și esterii în alcooli (tabloul nr. 7).

Tabloul nr. 7

Distilarea fracționată a extractului I nesaponificat și saponificat, supus reducerii cu sodiu metilic. Distilarea la 2 torri

Denumirea produsului	Interval de distilare °C	Randament %	Indice de					Titru °C	Culoare
			aciditate	saponificare	oxidril	carbonil	iod g/100		
Extract I original (nasaponificat)....	—	100	3,7	32	200	15	14	9	Alb-gălbui
Extract I original redus cu Na metalic	—	90	0	0...5	224	0	10	—	Brun-roșcat
— Fracț. I	80...170	50	0	0...7	250	0	—	18	Alb-gălbui
— Fracț. II	170...220	34	0	0...3	224	0	—	34	Alb
— Reziduu	> 220	12	—	—	165	0	—	—	Brun
Extract I saponificat	—	100	0	0...2	226	14,5	14	12	Alb-gălbui
Extract I saponificat redus cu Na metalic	—	96	0	0	230	0	11	—	Brun-roșcat
— Fracț. I	80...170	51,5	0	0	264	0	—	15	Alb-gălbui
— Fracț. II	170...220	37	0	0	214	0	—	37	Alb
— Reziduu	> 220	10	0	0	115	—	—	—	Brun

Determinînd procentul de alcooli primari în extractele brute și fracțiunile distilate, s-au obținut 46—53% alcooli primari.

Dozînd nesulfonabilele, se obțin valori de 17% pentru extractul brut și 7% pentru extractul redus.

Fracțiunea I de distilare prin sulfonare dă muianți de calitate superioară pentru industria textilă. Fracțiunea II poate fi utilizată pentru fabricarea cerurilor sintetice.

Partea experimentală

1. ÎNDEPĂRTAREA RESTURILOR DE ESTERI DIN NESAPONIFICABILUL II

S-a lucrat pe nesaponificabilul II calitatea A (tabloul nr. 2).

Nesdoi s-a supus saponificării cu NaOH apos 10 % în exces, prin încălzire la 170°C și presiunea corespunzătoare, sub agitare, în decurs de 3 ore. S-a obținut o emulsie care a rezistat încercărilor de separare . Prin acidulare la cald se separă un strat uleios care prin uscare dă produsul B (tabloul nr. 2).

Luînd o cantitate din produsul A și tratînd-o cu NaOH alcoolic în exces, la 170°C și presiunea corespunzătoare, prin agitare în decurs de 4 ore, evaporînd alcoolul, diluînd cu apă caldă și acidulînd se obține un produs uleios care prin spălare și uscare dă un produs cu aspect ceros, notat în tabloul nr. 2 cu C, foarte asemănător cu B.

Dacă se repetă operațiile pentru obținerea produsului C exclusiv diluarea cu apă și acidularea, se obține un produs alcalin care prin antrenare cu vapori de apă la 300 $\pm$ 5°C dă un antrenat cu aspect ceros D și un săpun care prin diluare cu apă, acidulare, spălare și uscare dă un amestec de acizi notați cu E.

2. EXTRACȚIA PRODUSELOR OXIGENATE DIN NESAPONIFICABILELE I și II

Această operație s-a executat într-un vas prevăzut cu refrigerent cu reflux, agitator și încălzire electrică.

Extracția s-a executat cu două volume de metanol la un volum de nesaponificabile, în decurs de o oră la ușoară fierbere.

Solubilitatea parafinei neoxidate în metanol și invers este neglijabilă. Dar un metanol care conține alcooli grași dizolvă oarecare cantități de parafină.

Se lasă aparatul să se răcească și se scurge stratul de metanol de pe turta de parafină solidă.

Extractul se obține prin evaporarea metanolului.

3. REDUCEREA EXTRACTULUI BRUT CU Na METALIC

Se lucrează într-un balon cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent, tub pentru introducerea azotului și pîlnie de alimentare, încălzire electrică (fig. 2).

Pentru reducerea a 100 g extract brut se utilizează 10,5 g Na metalic, 90 g toluen și 22 g butanol secundar.

Se umple balonul cu azot și se introduc 60 g toluen, apoi 10,5 sodiu metalic. Se încălzește pînă ce sodiul metalic s-a topit și se dă drumul la agitare. Se

introduce un amestec cald (90°C) de 100 g extract, 22 g butanol secundar și 30 g toluen în decurs de o oră. Pentru terminarea reacției amestecul se mai încălzește la 90°C sub agitare încă o oră. După răcire se îndepărtează eventualul exces de sodiu metalic. Se introduc apoi încet 75 cm^3 apă, se încălzește încet și cînd amestecul a devenit suficient de fluid se reîncepe agitarea. Se fierbe $1^1/_2$...2 ore.

Hidroliza o dată terminată se separă stratul de alcooli de soluția de NaOH. Se distilă la presiunea ordinară toluenul și butanolul, apoi se spală extractul

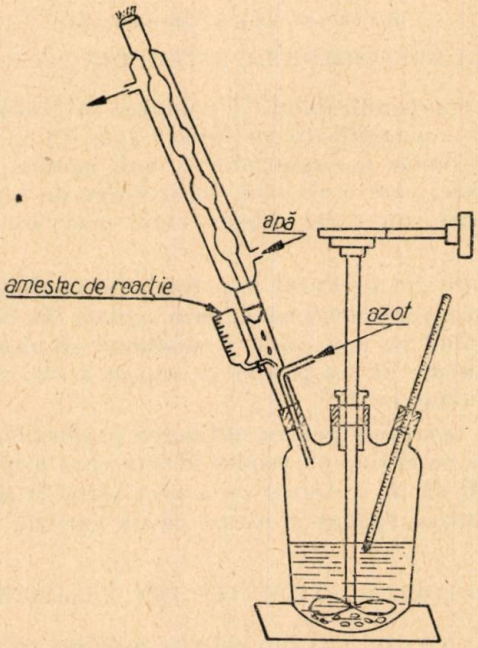


Fig. 2. — Instalația de laborator pentru reducerea extractului brut cu sodiu metalic.

redus cu o soluție de KCl 10 % pînă la neutralitate. Extractul se distilă fracționat în vacuum de 2 torri (fracțiunea I 80...170°C, fracțiunea II 170..220°C și reziduu).

4. DETERMINAREA CONȚINUTULUI ÎN ALCOOLI PRIMARI

Metoda se bazează pe diferența vitezei de esterificare între alcoolii primari și secundari atunci cînd se respectă anumite condiții de lucru și anume: *a)* esterificarea fără solvent; *b)* temperatura 80—85°C; *c)* durata $1^1/_2$ oră.

Se cîntăresc circa 1 g amestec de alcooli într-un balon cu refrigerent ascendent și circa 2 g anhidridă ftalică. Se încălzește proba la 80—85°C. După $1^1/_2$ oră se introduc 45 cm^3 apă și 5 cm^3 piridină și se mai ține în baie circa 15—20 de minute. După răcire se titrează excesul de anhidridă ftalică cu KOH n/2.

Cunoscînd indicele de oxidril al amestecului, se poate deduce proporția de alcooli primari.

К ИССЛЕДОВАНИЮ СОСТАВА НЕКОТОРЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящем сообщении приведены результаты, полученные при отделении различных кислородсодержащих продуктов из числа неомыляемых продуктов окисления отечественных парафинов. Эти кислородсодержащие продукты являются большей частью первичными и вторичными спиртами жирного ряда.

Изучается возможность преобразования кетонов в соответствующие спирты путем восстановления металлическим натрием.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Окисление жирных спиртов при 100°. Катализатор; стеарат Mn и перекись дибензоила; *a* — показатель кислотности; *b* — показатель омыления: *c* — показатель гидроксила; *d* — показатель гидроксила + показатель эстера; *e* — сумма всех функциональных групп.

Рис. 2. — Лабораторная установка для восстановления неочищенного экстракта металлическим натрием.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA COMPOSITION DE CERTAINS PRODUITS NEUTRES RÉSULTANT DE L'OXYDATION DE LA PARAFFINE

(RÉSUMÉ)

Les Auteurs exposent les résultats obtenus à la séparation des différents produits oxygénés, à partir des non saponifiables de l'oxydation des paraffines roumaines. Ces produits oxygénés sont, pour la plupart, des alcools gras, primaires et secondaires.

La possibilité de transformer les cétones en alcools par réduction au sodium métallique est également étudiée.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Oxydation des alcools gras à 100°C. Catalyseur: stéarate de Mn et péroxyde de dibenzoyle; *a*, indice d'acidité; *b*, indice de saponification; *c*, indice d'oxhydryle; *d*, indice d'oxhydıyle + indice d'ester; *e*, somme de l'ensemble des groupes fonctionnels.

Fig. 2. — Installation de laboratoire pour la réduction de l'extrait brut au sodium métallique.

BIBLIOGRAFIE

1. Drimuș I., *Fabricarea acizilor grași prin oxidarea hidrocarburilor superioare.* Rev. de Chim. ASIT, 1952, nr. 6, p. 27.
2. Drimuș I., Klang M. și Manase I., *Fabricarea alcoolilor grași din produsele neutre de la oxidarea parafinei.* Rev. de Chim. ASIT, 1955, nr. 6, p. 269.
3. Pordun u. Kuciuka, Chemische Technik, aprilie 1950.
4. W. Langebeck u. Pritzkov, Chemische Technik, mai 1950.
5. V. K. Tișkovski, Industria uleiurilor și grăsimilor, 1953, nr. 6.
6. W. K. Mankovskaia și T. V. Trütiumkova, Industria uleiurilor și grăsimilor, 1952, nr. 5.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

MASE PLASTICE PE BAZĂ DE FURFUROL ŞI DERIVAŢI

II. STUDII ASUPRA RĂŞINII FURFUROL-FENOLICE. SINTEZA RĂŞINII FURFUROL-FENOLICE CU EXCES DE FURFUROL *)

DE

DIMITRIE A. ISĂCESCU şi VICTORIA URSU

Într-o lucrare anterioară [1] am expus obţinerea răşinii furfurol-fenolice în proporţia mol la mol de furfurol-fenol. Procedeul prezenta o serie de avantaje, pe de o parte faţă de procedeele descrise în literatură pentru răşina furfurol-fenolică, iar pe de altă parte faţă de răşina formaldehid-fenolică.

Printre avantaje figurează cantitatea mare în răşină şi economia în fenol.

Pentru ca aceste avantaje să fie şi mai mult mărite, ne-am propus să studiem obţinerea răşinii furfurol-fenolice cu exces de furfurol.

Răşina furfurol-fenolică cu exces de furfurol nu a fost nici studiată şi nici fabricată în ţara noastră pînă la noi.

În literatura străină se menţionează în treacăt folosirea excesului de furfurol, în sinteza maselor plastice.

Astfel I. M. Meitin [2] scrie: «răşinile fenol-furfurolice, tip novolac şi resolic se obţin din componente luate în următoarele proporţii: tip *novolac*, un mol fenol cu 0,76 moli furfurol şi tip *resolic*, un mol fenol cu 1,25 moli furfurol.

În calitate de catalizatori se folosesc acid clorhidric, acid sulfuric, amoniac, hidroxid de sodiu şi hidroxizii metalelor alcalino-teroase».

C. Ellis [3] în lucrarea sa menţionează lucrarea lui E. Bekmann şi Dehn, care s-au ocupat primii de răşinile furfurol-fenolice, precizînd: «autorii citaţi au studiat amestecul de fenol şi furfurol în diverse proporţii precum şi amestecul de furfurol cu diverşi fenoli».

Tot aceşti autori au găsit că, proporţia cea mai indicată pentru a se obţine răşini, este de a lua părţi egale de fenol şi furfurol. Adăugarea de acid duce la formarea de produşi indifuzibili. Însă procedeul este limitat, căci acidul clorhidric din reacţie atacă pereţii formei.

G. D'Alelio (citat după [4]) a obţinut o răşină tip novolac lucrînd cu 1,25 moli furfurol pentru 1 mol fenol în prezenţă de 0,06 moli de hidroxid de sodiu.

---

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 6 iunie 1955.

CERCETĂRI PROPRII

Ideea care a stat la baza cercetărilor noastre a fost obţinerea răşinii furfurol-fenolice cu excesul de furfurol, de 1,1—2 moli furfurol, pentru un mol de fenol, în prezenţă de catalizatori bazici, în condiţii cît mai simple, cu scopul înlocuirii răşinii formaldehid-fenolice şi în acelaşi timp a realizării unei economii cît mai mari de fenol.

Fenolul şi furfurolul se încălzesc în prezenţă de hidroxid de sodiu sau de potasiu, pînă la temperatura de 139°.

Cantitatea de hidroxid variază între 0,050 şi 0,3 moli, pentru un mol de fenol.

Vaporii de furfurol, fenol şi apă eliminaţi în timpul reacţiei sînt condensaţi, cînd se separă în două straturi, un strat apos ce conţine o cantitate mică de furfurol şi foarte puţin fenol şi un strat furfurol-fenolic ce conţine puţină apă.

Condensatul este reintrodus în anumite condiţii în vasul de reacţie, unde temperatura se menţine între 120 şi 139°.

Reintroducerea se continuă pînă cînd căldura de reacţie devine insuficientă pentru menţinerea temperaturii între 120 şi 139°. Apoi se elimină apa la presiunea normală sau la presiune redusă.

Factorii cei mai importanţi sînt cantitatea de catalizator, cantitatea de apă existentă în componente sau introdusă şi timpul de reacţie.

Sintezele făcute cu cantităţi mici de hidroxid necesită un timp lung şi anume, cu atît mai lung, cu cît excesul de furfurol şi cantitatea de apă sînt mai mari. Cu cît creşte cantitatea de catalizator, iar apa este în cantitate mai mică, timpul scade.

Separarea rapidă a apei conduce la creşterea exotermei, scurtarea timpului de reacţie şi la scăderea uniformităţii macromoleculelor. Răşina obţinută are un punct de picurare ridicat şi o solubilitate parţială. Apa eliminată antrenează o cantitate mare de furfurol şi fenol.

Separarea apei după un timp mai îndelungat face ca exoterma să fie mai scăzută, timpul de reacţie ceva mai lung şi uniformitatea macromoleculelor crescută. Răşina obţinută are un punct de picurare scăzut şi o solubilitate totală. Apa eliminată antrenează cantităţi foarte mici de substanţe volatile, aproximativ 0,1 %, faţă de volumul total eliminat. Această parte poate fi folosită pentru o nouă şarjă.

Procesul chimic al sintezei se produce într-o singură operaţie, în care se disting două faze, reacţia propriu-zisă şi perfectarea reacţiei.

Sfîrşitul reacţiei este hotărît de punctul de picurare, care variază între 80 şi 120°, după indicaţiile cerute de vălţuire sau impregnare.

Sinteza este liniştită şi nu cere nici o măsură specială. În faza ultimă a sintezei se cere mai multă atenţie la luarea probelor, mai ales de la 1,25 moli furfurol în sus, pentru ca să nu depăşească momentul cînd răşina trece în stare gumoasă.

De aceea factorul cel mai important este timpul necesar pentru evacuarea răşinii, care pe de o parte trebuie să aibă punctul de picurare dorit, iar pe de altă parte, răşina să fie suficient de fluidă pentru a curge uşor din reactor.

Acest timp variază între 1 şi 2 ore şi este în funcţie de excesul de furfurol, cantitatea de catalizator şi punctul de picurare pe care îl dorim.

În afară de aceşti factori, un rol important îl are acidul piromucic existent în furfurol, precum şi acela format în timpul cînd furfurolul vine în contact cu alcalii, cînd se formează şi alcool furfurilic.

Acidul piromucic şi alcoolul furfurilic influenţează apariţia stării gumoase. Forma gumoasă nu este specifică excesului de furfurol, căci ea se poate forma chiar pentru proporţia mol la mol, fenol faţă de furfurol. Însă poate apărea mai uşor, pentru excesul de furfurol.

Randamentul în răşină este cantitativ. El variază între 2 100 la 2 900 g, după excesul de furfurol folosit.

Cercetarea a fost făcută atît în faza de laborator, cît şi în faza pilot.

Atît răşina care a curs din reactor, cît şi cea gumoasă, după răcire, devin tari şi uşor casante.

Ca şi răşina furfurol-fenolică mol la mol, răşinile cu exces de furfurol sînt de culoare neagră, strălucitoare, în masă compactă şi de culoare cafenie deschis cînd sînt în pulveri.

Răşina negumoasă şi cea gumoasă sînt solubile în solvenţi organici, acetonă, alcool, cloroform etc.

În apă nu sînt solubile la rece şi nici la fierbere. Alcalii dizolvă răşina mai ales la cald.

Trecerea în resit se face numai în prezenţa substanţelor producătoare de grupe metilen, ca hexametilen-tetramina.

Fără asemenea substanţă, oricît de mult s-ar varia temperatura şi presiunea la presare, nu se obţin presate care să conţină răşină infuzibilă şi insolubilă.

Pentru aceste motive, considerăm că răşina obţinută de noi cu exces de furfurol *se aseamănă cu o răşină tip novolac, ca şi răşina obţinută mol la mol.*

Răşinile furfurol-fenolice cu exces de furfurol pot fi folosite atît pentru obţinerea prafurilor de presare, cît şi pentru soluţii de impregnat.

Pentru a vedea influenţa excesului de furfurol asupra răşinii s-au obţinut prafuri de presare din care s-au executat epruvete pentru determinarea numai a două proprietăţi şi anume a rezistenţei la încovoiere statică şi a rigidităţii electrice.

Menţionăm că rezultatele obţinute şi trecute în tabloul nr. 1 nu reprezintă valorile optime, deoarece nu s-a făcut studiul obţinerii în condiţii optime a acestor prafuri.

Tabloul nr. 1

Proporţie de fenol/furfurol	Rezistenţa la încovoiere statică kg/cm²	Rigiditatea electrică kV/mm
1/1,1	251	6,53
1/1,2	276	7,54
1/1,25	731	12,17
1/1,5	756	12
1/1,75	568	6,08
1/2	503	5,45

Comparaţie între procedeul nostru şi procedeele descrise în literatură pentru prepararea răşinii furfurol-fenolice cu exces de furfurol.

a) După datele din literatură, excesul maxim de furfurol folosit este de 1,25 moli furfurol pentru un mol fenol.

Noi am obţinut răşina furfurol-fenolică cu un exces şi mai mare de furfurol şi anume pînă la 2 moli furfurol pentru un mol de fenol.

b) Sintezele făcute cu 1,25 moli furfurol sînt date în literatură ca metode pentru obţinerea *răşinii furfurol-fenolice tip resolic*, afară de lucrarea lui D'A l e l i o care obţine o răşină *tip novolac*, lucrînd cu 1,25 mol furfurol pentru un mol de fenol în prezenţă de hidroxid de sodiu şi pe care G. T e c h e l [4] o consideră drept o realizare deosebită. *Însă noi am obţinut o răşină tip novolac şi nu resolic încă din* 1951, *deşi am lucrat cu un exces pînă la 2 moli furfurol pentru un mol fenol.*

Trecerea în resit se face numai în prezenţa hexametilentetraminei.

c) Metodele date în literatură pentru obţinerea răşinii furfurol-fenolice, *tip novolac*, folosesc 0,75 *moli furfurol pentru un mol de fenol*, afară de lucrarea lui D'A l e l i o care obţine novolac pentru 1,25 moli furfurol.

Faptul că noi obţinem răşina tip novolac, de la 0,75 pînă la 2 moli furfurol pentru un mol de fenol şi nu răşină resolică, înseamnă că metoda noastră este fundamental deosebită de cele din literatură.

d) Deoarece răşina tip novolac, care se prepară după metodele din literatură, foloseşte numai 0,75—1,25 moli furfurol, înseamnă că răşina care se obţine este în cantitate mai mică, iar fenolul nu este valorificat atît cît ar fi posibil, pentru obţinerea răşinii.

În acest caz pentru 1 000 g fenol se obţin maximum 1 600 g răşină, pe cînd în cazul procedeului nostru se obţin 2 100—2 900 g răşină, adică aproape dublu.

e) Procedeele date în literatură au nevoie, în afară de sinteză, şi de distilare.

În cazul nostru răşina se obţine gata uscată dintr-o singură operaţie.

Din aceste motive, durata sintezei este cu mult mai mică în cazul metodei noastre, faţă de cele din literatură.

Comparaţie între răşina furfurol-fenolică cu exces de furfurol şi răşina formaldehid-fenolică.

Comparînd obţinerea răşinii furfurol-fenolice, cu exces de furfurol, faţă de obţinerea răşinii formaldehid-fenolice, se constată o serie de avantaje pentru răşina de furfurol-fenol.

Aceste avantaje sînt la fel cu cele arătate de noi în cazul răşinii furfurol-fenolice mol la mol şi pot fi rezumate în felul următor.

Pentru 1 000 g fenol, cantitatea de răşină obţinută din furfurol este de două pînă aproape de trei ori mai mare faţă de formaldehidă.

Timpul necesar pentru obţinerea răşinii gata uscate este de 3—3,5 ori mai scurt.

Productivitatea instalaţiei şi a muncii este de trei ori mai mare.

Mersul sintezei este mult mai simplu şi mai uşor de stăpînit.

CONCLUZII

1. Plecînd de la ideea unei valorificări cît mai bune a fenolului şi furfurolului şi, în acelaşi timp, a realizării unei economii cît mai mari în fenol, am studiat obţinerea răşinii furfurol-fenolice cu exces de furfurol în condensare alcalină.

2. Contrar datelor din literatură, care afirmă că, cu exces de furfurol se obţin resoli, noi am obţinut numai răşină novolac.

3. Proporţia folosită este de 1,1—2 moli furfurol faţă de un mol de fenol, pe cînd novolacul de furfurol descris în literatură este de 0,75—1,25 moli furfurol.

Din aceste motive se obţine o cantitate mare de răşini, făcînd o şi mai mare economie în fenol.

4. Novolacul obţinut de noi, deşi se prepară cu un exces mare de furfurol, nu este pericol ca răşina să treacă înainte de vreme în stare de resit.

Se cere o atenţie mai mare spre sfîrşitul sintezei, pentru a opri reacţia la timp, înainte de a trece în stare gumoasă.

5. Durata sintezei este scurtă şi răşina se obţine dintr-o singură operaţie.

Atît răşina negumoasă cît şi cea gumoasă sînt fuzibile şi solubile în solvenţi organici.

6. Pentru ambele feluri de răşini trecerea în resit se face numai în prezenţă de grupe metilen.

7. Răşina furfurol-fenolică cu exces de furfurol prezintă o serie de avantaje, faţă de răşina formaldehid-fenolică.

Aceste avantaje se datoresc:

— cantităţii mari de răşină care se obţine, din cauza greutăţii mai mari a furfurolului faţă de fenol, a excesului de furfurol şi a randamentului cantitativ,

— productivităţii instalaţiei şi a muncii, precum şi calităţii răşinii de furfurol.

Laboratorul de mase plastice,
Centrul de cercetări chimice, Bucureşti

ПЛАСТМАССЫ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ФУРФУРОЛ-ФЕНОЛОВЫХ СМОЛ. СИНТЕЗ ФУРФУРОЛ-ФЕНОЛОВЫХ СМОЛ С ИЗБЫТКОМ ФУРФУРОЛА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В целях наилучшего использования фурфурола и фенола, а также осуществления наибольшей экономии в потреблении этого последнего, авторы исследовали возможность получения фурфурол-феноловой смолы с преобладающим содержанием фурфурола.

В результате настоящего исследования, проведенного авторами, была получена фурфурол-феноловая смола типа новолак, несмотря на то что выработка ее велась при избытке в 2 мола фурфурола.

Исследования проводились как в фазе лабораторного, так и в фазе предварительного практического испытания.

Предлагаемый авторами способ производства, по сравнению с способами производства фурфурол-феноловой смолы с избытком фурфурола, описанными в литературе, имеет ряд преимуществ: позволяет осуществить значительную экономию в потреблении фенола, равную почти 70% по отношению к общему количеству смолы, значительный выход смолы, а также простой прием обработки, сводящейся к одной лишь операции, не требующей особой дистилляции воды и продолжающейся лишь от 60 до 100 минут.

Фурфурол-феноловая смола представляет ряд преимуществ и по сравнению с формалдегид-феноловой смолой вследствие большого выхода смолы при производстве, экономии, осуществляемой на феноле, продуктивности установки и работы, а также вследствие ее качества.

MATIÈRES PLASTIQUES À BASE DE FURFURAL ET DE SES DÉRIVÉS

II. ÉTUDES SUR LA RÉSINE FURFURAL-PHÉNOLIQUE. SYNTHÈSE DE LA RÉSINE FURFURAL-PHÉNOLIQUE À EXCÈS DE FURFURAL

(RÉSUMÉ)

Dans le but de mettre en valeur autant que possible le phénol et le furfural et de réaliser un maximum d'économie de phénol, les Auteurs ont étudié la manière d'obtenir une résine furfural-phénolique à excès de furfural.

L'étude qu'ils présentent ici est originale; elle se distingue par l'obtention d'une résine furfural-phénolique, de type novolaque, bien que l'on ait travaillé avec un excès de furfural allant jusqu'à 2 molécules-grammes.

Les études ont été effectuées en suivant la marche des opérations au laboratoire et dans une installation-pilote.

Par comparaison aux procédés décrits dans la littérature pour l'obtention de la résine furfural-phénolique à excès de furfural, le procédé que les Auteurs préconisent offre une série d'avantages, vu l'importante économie de phénol (presque 70 %) par rapport à la résine, un bon rendement de résine, la simplicité de la méthode d'obtention par une seule opération, sans impliquer une distillation spéciale de l'eau, ainsi que la rapidité (60 à 100 minutes).

La résine furfural-phénolique présente également beaucoup d'avantages par rapport à la résine formaldéhyde-phénolique, étant donné le grand rendement de résine, l'économie de phénol, la productivité de l'installation et du travail ainsi que la qualité de la résine.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Isăcescu, V. Ursu şi N. Goldenberg, Studii şi cercetări de chimie, t. 2, nr. 3—4, iulie-decembrie 1954, p. 235.
2. I. M. Meitin, *Plasticeskie massî*. Kiev, 1949, ed. a II-a, p. 148.
3. C. Ellis, *The Chemistry of Synthetic Resins*. New York, 1935, vol. I, p. 530.
4. G. Techel, Plaste u. Kautschuk, 1954, t. 7, p. 153.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

MASE PLASTICE PE BAZĂ DE FURFUROL ŞI DERIVAŢI

III. INFLUENŢA CONDIŢIILOR TEHNOLOGICE DE OBŢINERE A PRAFURILOR DE PRESARE CU RĂŞINĂ FURFUROL-FENOLICĂ. ASUPRA CAPACITĂŢII DE CURGERE *)

DE

DIMITRIE A. ISĂCESCU şi NIUMA GOLDENBERG

Răşina furfurol-fenolică sintetizată de noi [1] printr-un procedeu cu caracteristici originale, a fost folosit pentru obţinerea pulberilor de presare cu umplutură minerală (azbest, mică, grafit), fibre textile sau făină de lemn.

Lucrarea prezentă se ocupă cu studiul influenţei factorilor care intervin în tehnologia de prelucrare (vălţuire şi presare) a maselor plastice, obţinute din răşina furfurol-fenolică cu făina de lemn, asupra capacităţii de curgere.

În procesul vălţuirii sub acţiunea căldurii şi a fricţiunii, o răşină termoreactivă îşi continuă policondensarea, iar în timpul presării, sub acţiunea căldurii şi a presiunii, răşina termoreactivă trece într-un stadiu finit de întărire, ce se caracterizează printr-o stare infuzibilă şi insolubilă, ce cuprinde majoritatea macromoleculelor. Insolubilitatea şi infuzibilitatea imprimă presatelor de mase plastice proprietăţi preţioase din punct de vedere tehnic.

În aceste transformări, capacitatea de curgere şi viteza de întărire constituie unele din caracteristicile principale ale răşinilor termoreactive.

Printre altele, cunoaşterea acestor caracteristici sînt absolut necesare pentru rezolvarea precisă a următoarelor probleme:

— posibilitatea de a obţine obiecte identice cu profilul matriţei,
— alegerea regimului optim de presare,
— alegerea unei metode raţionale de lucru.

Importanţa practică a rezolvării acestor probleme a făcut ca măsurarea capacităţii de curgere să formeze obiectul a mai multor metode de determinare.

Aceste metode nu analizează fenomenele, ci apreciază comparativ diverse produse, cu ajutorul unor indici convenţionali.

Singura metodă cunoscută pînă astăzi, care analizează procesul fizico-chimic ce se petrece în timpul presării, este metoda I. F. Kanaveţ [2]. Această metodă nu am putut-o folosi din lipsa aparaturii.

Din aceste motive am fost nevoiţi ca deocamdată să limităm cercetarea la verificarea cîtorva metode folosite în mod curent, dintre care am ales metoda Raschig, pentru sensibilitatea ei şi reproductibilitatea rezultatelor.

---

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 6 iunie 1955.

Din studiul literaturii asupra metodei Raschig [3], [4], [5], [6] şi [7], rezultă că această metodă are o serie de variante, în care profilul matriţei şi condiţiile experimentale diferă de la autor la autor, deşi principiul se menţine acelaşi.

Considerăm ca necesară şi efectuarea unui studiu critic al variantelor Raschig, ca şi a metodelor bazate pe alte principii, dar acest studiu va face obiectul unei alte lucrări.

Pe baza experimentărilor sondaj făcute asupra variantelor Raschig, am rămas la următoarele condiţii de lucru:

— pastila cu diametrul 30 mm şi greutatea 7 g,

— încălzirea uniformă a matriţei cu curenţi Foucault (înlocuirea rezistenţelor electrice prin curenţi Foucault aduce o încălzire uniformă în toată masa matriţei),

— temperatura de presare 160°C,

— presiunea de regim 300 kg/cm^2,

— presiunea de regim se obţine în 5″, iar presarea continuă pînă la încetarea curgerii, deci pînă la întărire,

— toleranţa între două probe 10 mm.

Stabilirea relaţiilor între capacitatea de curgere şi factorii care intervin în vălţuire sau în presare au fost scoase din datele experimentale.

Pentru a stabili rolul şi influenţa fiecărui factor în parte, s-a variat cîte un singur factor, faţă de condiţiile prevăzute în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Răşina furfurol-fenolică punct de picurare 108	Făina de lemn de la şlefuirea panelului cernută prin sita de 0,8 mm
Vălţuirea	**Presarea**
Proporţia răşină/făină 1:1	Preîncălzirea prafului —
Apa adăugată ..... 5 %	Temperatura ..... 160°C
Temperatura tamburilor I 125°C; II 60—75°C	Presiunea.....300 kg/cm^2
Timpul de vălţuire 6 minute	

A. RELAŢII ÎNTRE FACTORII VĂLŢUIRII ŞI CAPACITATEA DE CURGERE

În timpul vălţuirii sub acţiunea căldurii şi a fricţiunii se produce un fenomen complex fizico-chimic. Răşina se înmoaie, se omogenizează intim cu făina de lemn, acoperind particulele de umplutură, favorizînd reacţia între răşină, celuloză, lignină şi grupele metilen, puse în libertate de compuşii producători de aceste grupe.

Rezultatul acestor fenomene este mărirea dimensiunilor macromoleculare, ceea ce face ca răşina să devină parţial insolubilă şi infuzibilă, iar capacitatea de curgere să scadă.

Produsul obţinut prin acest proces este o masă compactă, în care granulele de umplutură vor forma suportul mecanic, iar răşina, liantul care solidarizează aceste granule prin legături fizico-chimice.

Influenţa condiţiilor vălţuirii asupra capacităţii de curgere a fost studiată pentru: punctul de picurare, adaosul de apă, temperatura tamburilor, timpul de vălţuire, proporţia între răşină şi făina de lemn.

1. Influența punctului de picurare asupra capacității de curgere

Influența punctului de picurare a fost studiată pe prafuri de presare, obținute din rășini, avînd punctul de picurare, după U b e l h o d e cuprins între 70 și 115°C.

Rezultatele date în figura 1 arată scăderea capacității de curgere o dată cu creșterea punctului de picurare a rășinii.

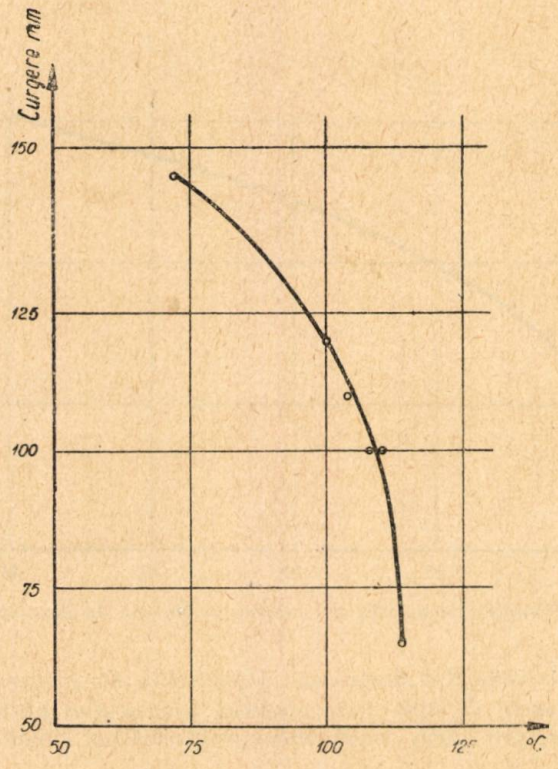


Fig. 1. — Variația capacității de curgere în funcție de variația punctului de picurare a rășinii.

Cu cît punctul de picurare este mai ridicat, rășina are un grad de policondensare mai mare și curgerea este mai mică.

De aceea punctul de picurare al rășinii poate fi considerat ca un factor predeterminant al procesului de vălțuire.

2. Influența apei adăugate asupra capacității de curgere

La amestecul de rășină și făină de lemn (umiditatea făinii de lemn folosită fiind constantă) am adăugat apă înainte de vălțuire, prin pulverizare.

În timpul vălțuirii apa se evaporă și înlătură ridicarea prea rapidă a temperaturii în masa amestecului, avînd astfel un rol de tampon. În același timp, apa are și rol de lubrifiant, ușurînd omogenizarea componentelor.

În plus, noi considerăm că vaporii de apă ar juca şi rolul de a deschide porii granulelor de lemn, făcîndu-le în acelaşi timp mai plastice, fenomen analog cu procesul aburirii lemnului, întîlnit la prelucrarea lui prin modelare. Deoarece apa adăugată se evaporă în timpul vălţuirii, ea nu modifică proprietăţile produselor finale. Experienţele s-au făcut cu adaosuri de apă între 2,5 şi 10 %, care sînt redate în diagrama din figura 2.

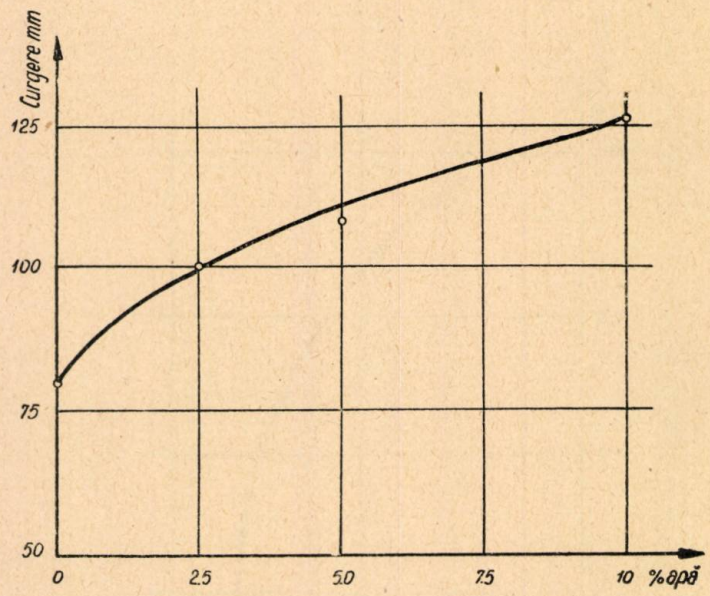


Fig. 2. — Variaţia capacităţii de curgere în funcţie de adaosul de apă.

După cum se vede din diagramă, capacitatea de curgere creşte în mod continuu prin adaosul de apă. Însă alegerea procentului optim de apă va fi stabilită după presare, prin verificarea proprietăţilor finale ale produsului vălţuit.

Adaosul de apă între anumite limite are şi o serie de avantaje tehnologice.

3. Influenţa temperaturii tamburilor asupra curgerii

A fost studiată variind temperatura tamburului anterior între 107 şi 138° şi menţinînd temperatura tamburului posterior în limitele 65—75°.

Rezultatele curgerii sînt redate în diagrama din figura 3.

În vălţuirile efectuate în intervalul de la 107 la 111°, răşina se topeşte, se omogenizează cu făina de lemn şi se lubrifiază, ceea ce are drept consecinţă creşterea posibilităţii de alunecare a macromoleculelor, a granulelor de lemn.

În afară de fenomenele observate în intervalul 107—111°, la vălţuirile efectuate la temperaturile dintre 111 şi 121°, materialul se găseşte topit, probabil influenţat numai de procesul mecanic.

La vălţuirile următoare, creşterea ulterioară a temperaturii accelerează descompunerea hexametilen-tetraminei, ale cărei grupe metilen puse în liber-

tate favorizează creşterea reţelelor tridimensionale şi de aici scăderea capacităţii de curgere.

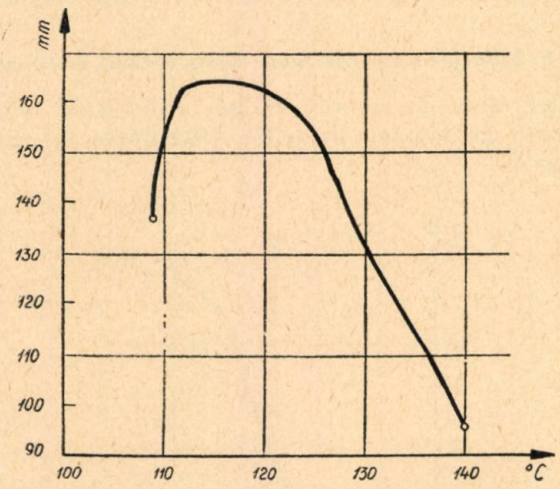


Fig. 3.—Variaţia capacităţii de curgere în funcţie de temperatura tamburului exterior.

4. Influenţa timpului de vălţuire

Această influenţă asupra capacităţii de curgere a fost studiată prin variaţia timpului între 4 şi 9 minute (fig. 4).

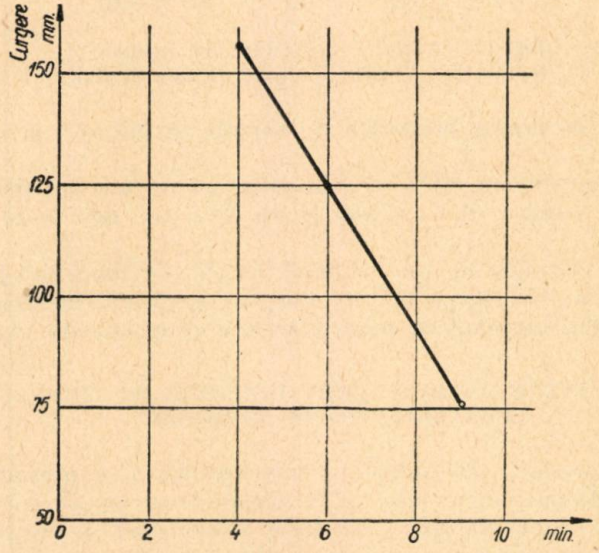


Fig. 4. — Variaţia capacităţii de curgere în funcţie de durata vălţuirii.

Din rezultatele experimentale trecute în diagrama din figura 4 se constată că, pe măsură ce timpul creşte, capacitatea de curgere scade, coborîrea fiind accentuată între 6 şi 9 minute.

Procesul efectuîndu-se la o temperatură dată, este evident că prelungirea timpului atrage după sine creşterea reţelei tridimensionale, aşa cum s-a arătat la influenţa temperaturii şi o dată cu ea la scăderea capacităţii de curgere.

5. Influenţa proporţiei între răşină şi făina de lemn

Raportul între făina de lemn şi răşină, utilizate în obţinerea prafurilor de presare, influenţează în mod hotărîtor capacitatea de curgere, după cum se vede din figura 5.

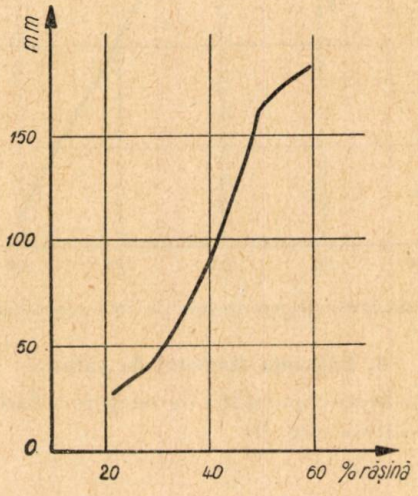


Fig. 5. — Variaţia capacităţii de curgere în funcţie de conţinutul în răşină al amestecului.

Pe măsură ce creşte proporţia de răşină, se măreşte şi capacitatea de curgere.

Pentru amestecul cu 50 % răşină, curgerea devine aproape de două ori mai mare decît pentru 40 % răşină şi de 3—4 ori mai mare decît pentru 25 % răşină.

Rezultatele obţinute de noi confirmă datele din literatură [8], [9] şi [10], privind superioritatea capacităţii de curgere a răşinii furfurol-fenolice faţă de răşina formaldehid-fenolică, pentru aceeaşi proporţie de răşină.

B. RELAŢII ÎNTRE FACTORII CARE INTERVIN ÎN TIMPUL PRESĂRII ŞI CAPACITATEA DE CURGERE

În timpul presării, sub influenţa temperaturii şi a presiunii, materialul se topeşte, umple profilul matriţei şi în acelaşi timp începe continuarea reacţiilor pornite în timpul vălţuirii, aşa încît atunci cînd se atinge presiunea şi temperatura cerută, reţeaua tridimensională cuprinde cea mai mare parte a răşinii, ceea ce face ca materialul să devină infuzibil, insolubil şi termorigid.

Dintre factorii care influenţează curgerea în procesul presării, ne vom ocupa numai de influenţa preîncălzirii prafului de presare, de temperatura matriţei şi de presiunea specifică din timpul presării.

1. Influenţa preîncălzirii prafului de presare

Încălzirea prafului înainte de presare, cu scopul asigurării unei repartiţii uniforme a căldurii în masa pastilei, pentru ca în timpul presării să se ajungă la acelaşi stadiu de transformare în toată masa, a fost studiată încălzind pastilele într-un termostat, la temperaturile 80, 120 şi 150°, timp de 4, 8, 12 şi 16 minute (fig. 6).

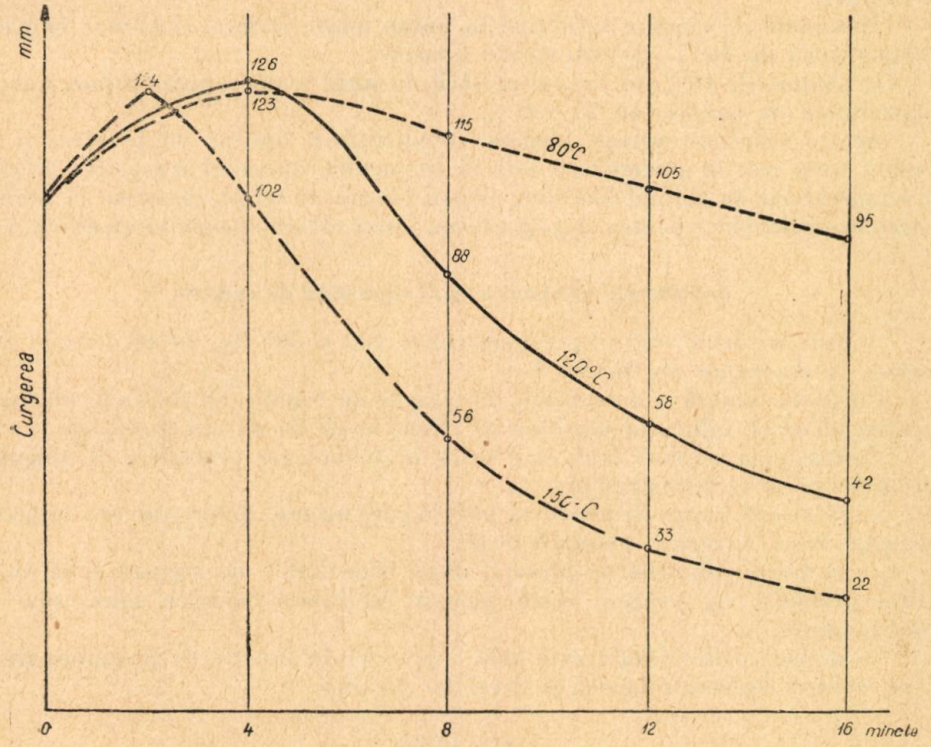


Fig. 6. — Variaţia capacităţii de curgere în funcţie de variaţia timpului de preîncălzire pentru diverse temperaturi.

Din interpretarea diagramelor rezultă că:

a) există un maximum de curgere cuprins între 123 şi 126 mm pentru temperatura de încălzire folosită.

b) maximum de curgere (124,3 mm) reprezintă probabil timpul de preîncălzire, cînd căldura a cuprins întreaga masă a tabletei, după care timp, procesul de policondensare se accelerează şi capacitatea de curgere scade.

c) cu cît creşte timpul de preîncălzire, peste acela la care corespunde maximum de curgere, se constată o coborîre a capacităţii de curgere şi anume cu atît mai repede, cu cît temperatura de preîncălzire a fost mai ridicată (cazul curbelor pentru 120 şi 150°), ceea ce se explică prin accelerarea reacţiilor chimice.

d) pentru prafurile de presare furfurol-fenolice, preîncălzirea nu măreşte mult curgerea.

Rezultă că, în cazul acestor prafuri, preîncălzirea va apărea ca necesară numai în producţie de piese mari şi groase, pentru a evita trecerea prematură a straturilor periferice în stare infuzibilă.

2. Influenţa temperaturii de presare

Influenţa temperaturii de presare asupra curgerii a fost urmărită variind temperatura de la 100 pînă la 185°.

Din analiza figurilor 7 *a* şi 7 *b* rezultă că sub influenţa presiunii, capacitatea de curgere creşte necontenit pînă la temperatura de 165°, după care formarea rapidă a reţelei tridimensionale scade brusc capacitatea de curgere a prafului.

Maximum de curgere se obţine în limite foarte strînse, şi anume în jurul temperaturii de 160°C, pentru răşina folosită.

O abatere de 10°C, în timpul presării, în jurul temperaturii optime, reduce capacitatea de curgere cu 25—40 %.

Aceste rezultate permit alegerea temperaturii optime de presare, şi în acelaşi timp scot în evidenţă cît este de important controlul şi reglarea precisă a temperaturii, în timpul lucrului, pentru fiecare material, deoarece la schimbarea acestuia, chiar pentru aceeaşi răşină, temperatura optimă se modifică [11].

3. Influenţa presiunii asupra capacităţii de curgere

A fost urmărită variind presiunea între 100 şi 300 kg, iar rezultatele sînt redate în diagrama din figura 8.

Creşterea liniară a capacităţii de curgere în funcţie de presiune pledează pentru ideea că influenţa presiunii ar fi mai mult de natură mecanică.

Cunoaşterea acestui fapt este utilă în tehnologia prafurilor de presare, deoarece permite tehnologului:

— să aleagă limita de presiune, pentru care un praf de presare are curgerea cea mai bună, pentru o anumită piesă,

— să trieze prafurile de presare, după capacitatea de curgere şi să valorifice prafurile cu curgere mică pentru fabricarea pieselor mici, sau cu profil simplu,

— să facă o distribuţie raţională a preselor în funcţie de presiunea necesară, pentru realizarea formei şi detaliilor pieselor.

CONCLUZII

1. Se studiază influenţa factorilor asupra capacităţii de curgere, în timpul procesului de vălţuire şi de presare.

2. În timpul *vălţuirii*, capacitatea de curgere depinde de punctul de picurare a răşinii, de cantitatea de apă adăugată şi de proporţia dintre răşină şi făina de lemn, în funcţie de temperatura tamburilor şi timpul de vălţuire.

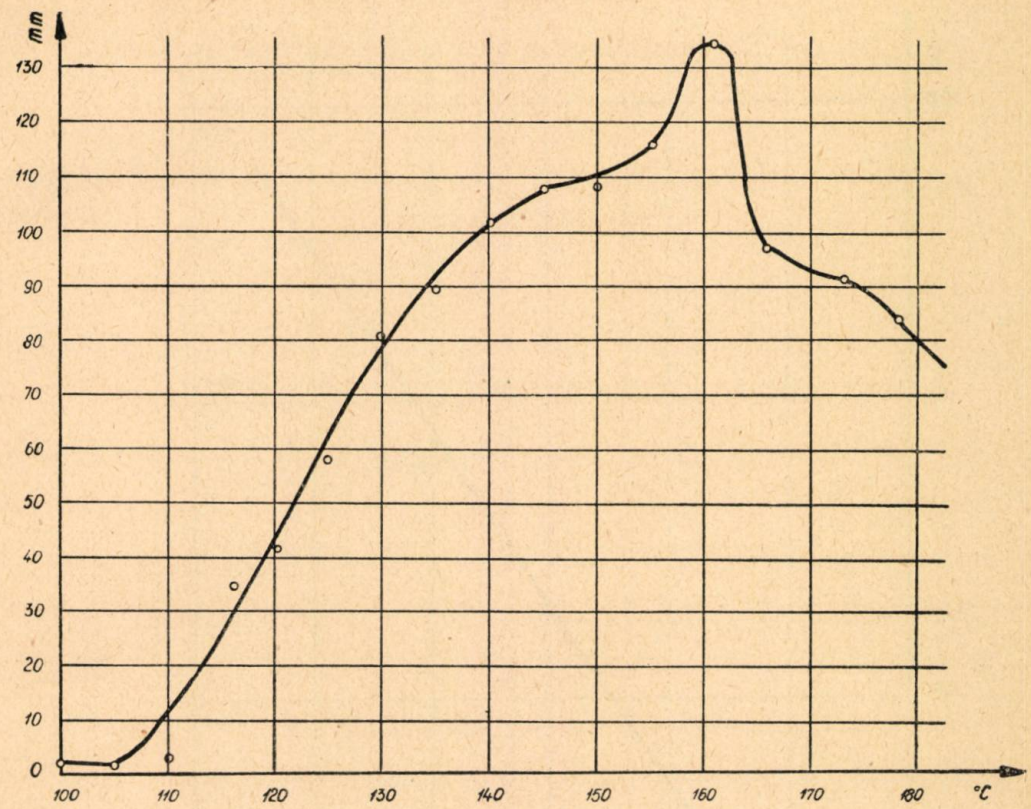
Cu cît punctul de picurare a răşinii este mai ridicat, temperatura tamburilor mai mare şi timpul de vălţuire mai lung, cu atît capacitatea de curgere este mai scăzută, mergînd pînă la zero.

3. Cunoaşterea acestor factori precizează în ce condiţii trebuie făcută vălţuirea, pentru a obţine un praf de presare cu o anumită capacitate de curgere.

4. În timpul *presării*, capacitatea de curgere depinde de temperatura şi timpul cît a fost preîncălzit praful înainte de presare, de temperatura matriţei şi de presiunea specifică din timpul presării.

5. Cunoaşterea acestor factori conduce la:

— trierea prafurilor de presare după capacitatea de curgere şi valorificarea lor după această curgere,



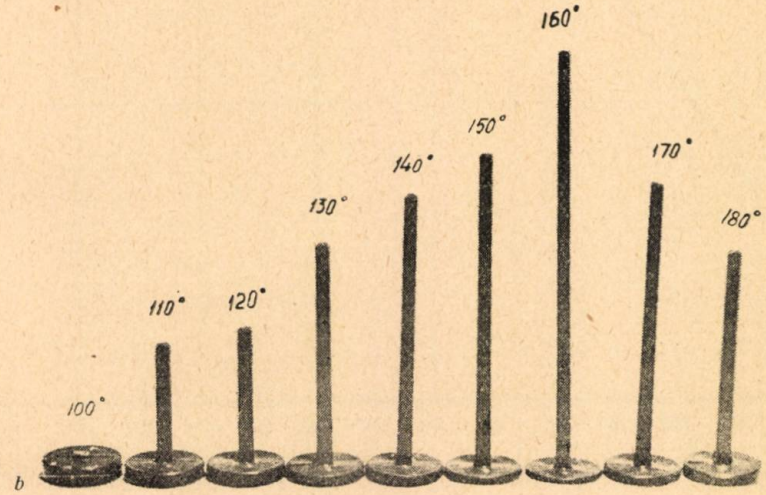


Fig. 7 *a* şi 7 *b*. — Variaţia capacităţii de curgere în funcţie de temperatura de presare.

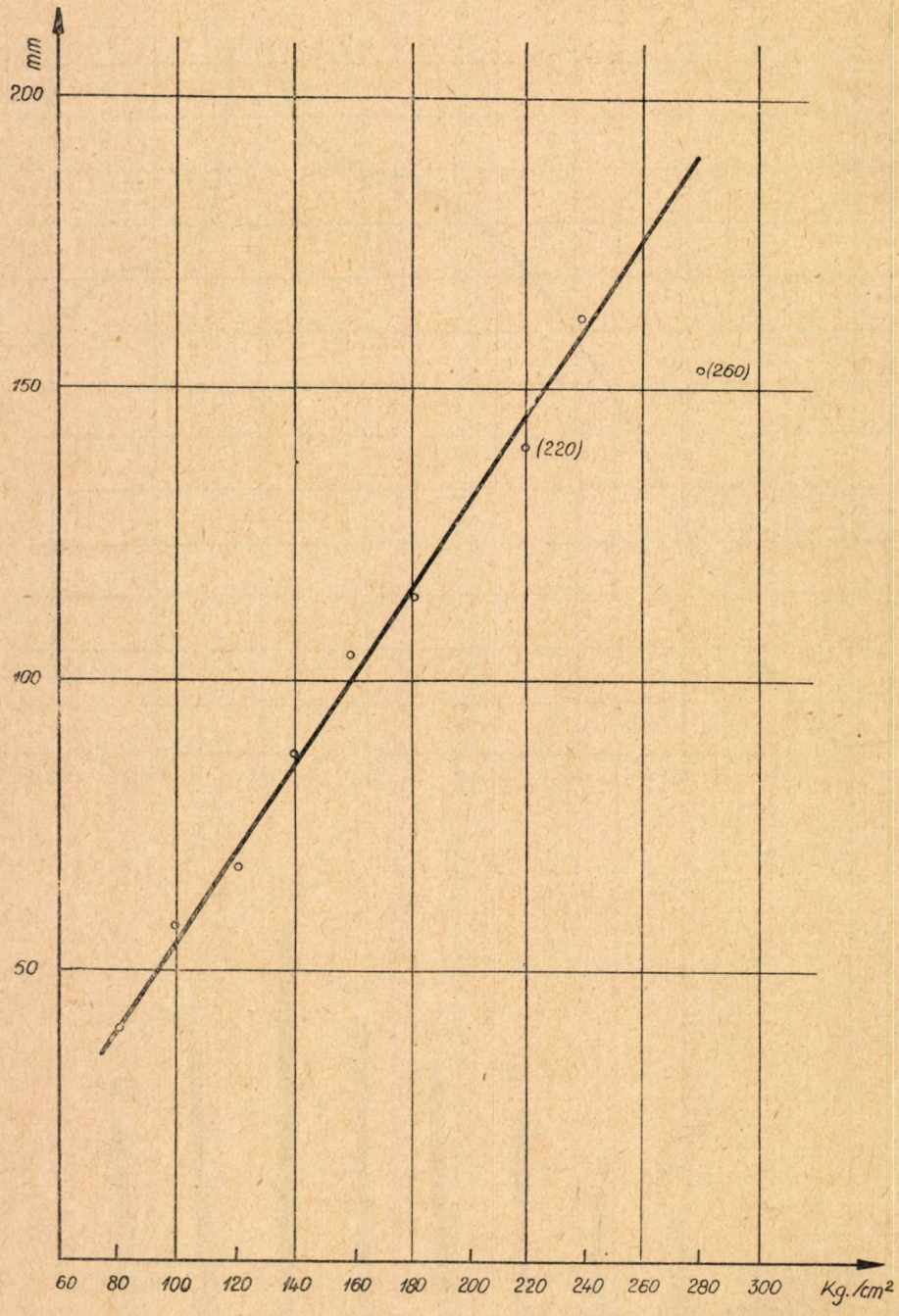


Fig. 8. — Variaţia capacităţii de curgere în funcţie de presiunea specifică în matriţe.

— stabilirea presiunii la care trebuie să se lucreze pentru o anumită piesă și

— distribuirea rațională a preselor, în funcție de presiunea necesară pentru realizarea formei și detaliilor pieselor.

6. Rezultatele obținute demonstrează necesitatea introducerii unui control riguros în toate bazele de obținere a prafurilor de presare și prelucrarea lor.

ПЛАСТМАССЫ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

III. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРЕССПОРОШКОВ ИЗ ФУРФУРОЛ-ФЕНОЛОВЫХ СМОЛ НА ТЕКУЧЕСТЬ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе приводятся исследования влияния технологических факторов при обработке пластмасс из фурфурол-феноловых смол с древесной мукой.

Исследования проводились с целью выяснения этого влияния в условиях вальцевания, предварительного подогревания и прессования материалов.

Опыты разъяснили ряд вопросов, связанных с выбором технологического режима для пластмасс вышеуказанной категории.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение текучести в зависимости от точки каплепадения смолы.
Рис. 2. — Изменение текучести в зависимости от добавления воды.
Рис. 3. — Изменение текучести в зависимости от температуры наружного валька.
Рис. 4. — Изменение текучести в зависимости от продолжительности вальцевания.
Рис. 5. — Изменение текучести в зависимости от содержания смолы в смеси.
Рис. 6. — Изменение текучести в зависимости от изменения времени предварительного подогревания при различных температурах.
Рис. 7 *a* и 7 *b*. — Изменение текучести в зависимости от температуры при прессовании.
Рис. 8. — Изменение текучести в зависимости от удельного давления в прессформе.

MATIÈRES PLASTIQUES À BASE DE FURFURAL ET DE SES DÉRIVÉS

III. L'INFLUENCE SUR LA FLUIDITÉ DES CONDITIONS TECHNOLOGIQUES D'OBTENTION DES POUDRES DE PRESSAGE À RÉSINE FURFURAL-PHÉNOLIQUE

(RÉSUMÉ)

Le but de ce travail a été d'étudier l'influence sur la fluidité des facteurs qui interviennent dans la technologie de la fabrication des matières plastiques, à partir de résine furfural-phénolique et sciure de bois.

On a entrepris des recherches afin de déterminer ces influences lors du mélange, du préchauffage et du moulage du matériel.

Les expériences ont élucidé une série de problèmes ayant trait au choix du régime technologique pour les matières plastiques de la catégorie mentionnée ci-dessus.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variations de la fluidité, en fonction des variations du point de ramollissement.
Fig. 2. — Variations de la fluidité, en fonction de l'addition d'eau.
Fig. 3. — Variations de la fluidité, en fonction de la température du cylindre avant.
Fig. 4. — Variations de la fluidité, en fonction de la durée du mélange.
Fig. 5. — Variations de la fluidité, en fonction de la teneur du mélange en résine.
Fig. 6. — Variations de la fluidité, en fonction des variations du temps de préchauffage, pour différentes températures.
Fig. 7 *a* et 7 *b*. — Variations de la fluidité, en fonction de la température de moulage.
Fig. 8. — Variations de la fluidité, en fonction de la pression spécifique à l'intérieur du moule.

BIBLIOGRAFIE

1. Dimitrie V. Isăcescu, Victoria Ursu şi Niuma Goldenberg, Studii şi cercetări de chimie, t. 2, nr. 3—4, iulie-decembrie 1954, p. 235—244.
2. I. F. Kanavet, *Novîi metod opredelenia tekucesti i scorosti otverjdenia termo-reaktivnîh plastmass.* Himia i fiziko-himia vîsokomolekuliarnîh soedinienii, Moscova, 1952.
3. M. I. Meitin. *Plasticeskie massî.* Kiev, 1949, p. 148.
4. K. A. Vardenburg, *Proisvodstvo elektrodetalei iz plastmass.* Gosenergoizdat, Moscova-Leningrad, 1952, p. 10.
5. S. I. Pik, *Pressovocinîie i podelocinîie plasticeskie materialî.* Goshimizdat, Moscova-Leningrad, 1951, p. 156.
6. W. Esch, *Kunststoffe*, în *Chemich-technische Untersuchungs-Methoden.* Ergänzungswerk, Berlin, 1940, vol. III, p. 417.
7. R. Houwinck, *Elastomers and Plastomers.* NewYork, 1950, vol III, p. 2.
8. — *Chemie und Technologie der Kunststoffe.* Leipzig, 1942, vol. II, p. 37.
9. G. S. Petrov, B. N. Rutovski, i I. P. Losev, *Teknologia sinteticeskih smol i plasticeskih mass.* Goshimizdat, Moscova-Leningrad, 1946.
10. S. I. Pik, *Proizvodstvo izdelii iz plasticeskih mass.* Goshimizdat, Moscova-Leningrad, 1954.
11. S. I. Pik i N. A. Levin, *Osnovî proisvodstvo izdelii iz plastmass.* Koiz, Moscova, 1954, p. 35.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

DOZAREA RAPIDĂ A SULFULUI ÎN FONTE PE CALE FOTOCOLORIMETRICĂ *)

DE

GHEORGHE CIUHANDU şi ADALBERT DEWALD

Cunoaşterea procentajului de sulf al fontei la deşarjarea din furnal şi înainte de introducerea în cuptorul Siemens-Martin, deci într-un interval de timp foarte scurt, are o mare importanţă pentru fabricarea mai departe a unui oţel de calitate.

Determinarea uzuală a sulfului în fontă prin transformarea în sulfură de cadmiu şi titrarea iodometrică a acesteia, are o durată prea mare (în medie circa 40 de minute). Metoda arderii fontei în curent de oxigen este mai rapidă (durată circa 5 minute) însă mai puţin sigură, deoarece oxizii de fier reţinuţi de filtre sau zgurificaţi pe pereţii tuburilor de combustie pot reţine o parte din sulf, pe care îl pot ceda la o combustie ulterioară [1] şi [2]. De aceea se recomandă utilizarea de aparatură diferită pentru arderea fontelor şi a oţelurilor şi schimbarea şi curăţirea cît mai frecventă a filtrelor [3].

Interesul pentru metodele colorimetrice de dozare a sulfului în fonte a existat întotdeauna, din cauza rapidităţii lor. Una din primele metode propuse se bazează pe înnegrirea argintului sau a unui aliaj, de către hidrogenul sulfurat degajat la atacarea metalului cu acid [4]. S-a preconizat de asemenea trecerea gazelor peste un tampon de bumbac impregnat cu soluţia unei sări de cadmiu, sau de alt metal greu, conţinutul în sulf urmînd a se deduce din intensitatea culorii date de sulfura respectivă [5]. Trecînd gazele degajate la atacarea fontei cu acid clorhidric peste o hîrtie de filtru impregnată cu arsenit, conţinutul de sulf poate fi dedus din intensitatea culorii galbene a sulfurii de arsen formate, prin comparaţie cu probe standard tratate la fel [6].

Dozarea sulfului în fonte poate fi realizată colorimetric şi cu ajutorul dimetil-p-fenilendiaminei, care cu hidrogenul sulfurat dă o intensă reacţie de culoare, datorită formării de albastru de metilen. Se atacă integral metalul cu acid, se absoarbe hidrogenul sulfurat rezultat în hidroxid de sodiu şi se tratează o parte alicotă din soluţie cu dimetil-p-fenilendiamină şi clorură ferică; culoarea rezultată se compară cu etaloane pregătite cu cantităţi cunoscute de Na_2S sau cu soluţii de albastru de metilen de concentraţie cunoscută [7].

Mult mai rapid realizează Glazunov şi Jirkovsky [8] dozarea sulfului, fără a aştepta ca metalul să fie atacat în întregime de acid, printr-un procedeu « planocronometric », bazat nu pe determinarea cantităţii elementului

*) Lucrare depusă la Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R., la data de 30 noiembrie 1954.

ci pe determinarea timpului de acţionare a acidului asupra unei probe de fontă în formă de placă, cu suprafaţa cunoscută; se atacă proba cu acid un timp exact măsurat, iar gazul rezultat se barbotează printr-o soluţie de clorhidrat de dimetil-p-fenilendiamină; tratînd apoi soluţia cu clorură ferică, apare culoarea caracteristică a albastrului de metilen, care se colorimetrează.

Plecînd de la necesitatea de a efectua analiza asupra unei probe cît mai omogene şi mai reprezentative, noi am utilizat în încercările noastre *pulberea de fontă*, constatînd de la început că pentru a obţine rezultate reproductibile la acelaşi conţinut de sulf, gradul de dispersie al fontei este hotărîtor. După o serie de încercări, ne-am oprit la pulberea rezultată din trei probe de fontă luate în condiţii identice în decursul unei deşarjări de furnal, prin mărunţire cu ciocanul pneumatic şi trecerea printr-o sită cu 10 000 ochiuri/cm^2. Această pulbere fină şi omogenă este uşor şi uniform atacată de acid la rece.

Atacînd pulberea obţinută cu acid clorhidric concentrat şi barbotînd gazele printr-o soluţie clorhidrică de dimetil-p-fenilendiamină, se obţine — după adăugare de $FeCl_3$ — o culoare intensă, reproductibilă, măsurabilă după diluare. Diluînd soluţia albastră cu apă, extincţia ei nu scade proporţional cu concentraţia; diluarea trebuie efectuată cu acid de aceeaşi concentraţie.

Rezultate bune pot fi obţinute şi cu soluţii diluate de bază. După cum se arată mai jos, pentru a determina concentraţii de sulf în fontă, cuprinse între 0,04—0,15 %, este suficientă cantitatea de 4 mg bază în 10 cm^3 soluţie clorhidrică 0,6 n. Aceasta nu reţine cantitativ hidrogenul sulfurat din gazele degajate la atacarea fontei, totuşi pentru domeniul de concentraţie al sulfului în fontă sus menţionat, extincţia soluţiei de albastru de metilen rezultată variază proporţional cu concentraţia sulfului, cu precizie suficientă pentru scopul urmărit de noi.

Pentru a obţine rezultate reproductibile, este necesar ca aerul să fie eliminat din aparatura în care se efectuează atacul, înainte de barbotarea gazului prin soluţia reactiv. Cu 1 g fontă pulverizată şi 10 cm^3 acid clorhidric concentrat într-un cilindru nu mai mare de 50 cm^3 aerul este eliminat în măsură suficientă în 10 secunde, timp după care gazul poate fi aprins la extremitatea tubului sau barbotat prin soluţia indicatoare.

Dimetil-p-fenilendiamina (DFD) este o bază oxidabilă, iar clorhidratul ei este şi higroscopic, astfel că cele două substanţe numai cu greu pot servi ca puncte de plecare pentru prepararea de soluţii pure şi cu titru exact. În locul lor noi folosim *acetil-dimetil-p-fenilendiamina*, care prezintă avantajul de a fi stabilă, putînd fi cîntărită exact. Prin dizolvarea sa în HCl urmată de o scurtă încălzire pentru scindarea grupei acetil, se obţin soluţii clorhidrice de DFD incolore şi cu titru constant, care se pretează foarte bine la scopuri colorimetrice.

Dăm în cele ce urmează, detalii referitoare la procedeul utilizat de noi, pentru dozarea sulfului.

APARATURA

Dispozitivul folosit este extrem de simplu. Un cilindru de circa 50 cm^3 este prevăzut cu un dop de cauciuc prin care trece un tub de sticlă recurbat de două ori în unghi drept, pe al cărui orificiu inferior gazul barbotează prin soluţia reactiv, plasată într-o eprubetă (fig. 1).

Pentru a obţine rezultate concordante, este important ca atît curba de referinţă, cît şi determinările ulterioare, să fie efectuate cu acelaşi aparat. De asemenea, se subliniază că barbotînd gazele prin tuburi cu orificii diferite,

rezultatele obținute nu mai sînt concordante. Noi am utilizat un tub cu diametrul exterior de 4 mm și cel interior de 0,9 mm.

REACTIVII

Soluția indicatoare utilizată de noi a fost preparată din următoarele componente:

1. *Soluție clorhidrică de DFD 0,2%*, preparată cît mai proaspăt, diluînd 4 cm^3 dintr-o soluție de DFD 5 % cu 25 cm^3 HCl concentrat ($d = 1,19$) și completînd la 100 cm^3 cu apă distilată. Din această soluție se utilizează 2 cm^3 la un dozaj.

Soluția clorhidrică de DFD 5% se prepară dizolvînd 1,636 g acetil derivat pur într-un amestec de 10 cm^3 HCl concentrat și 10 cm^3 apă. Se fierbe circa 10 minute, apoi se răcește. Se transvazează într-un balon cotat de 25 cm^3 și se aduce la semn. Soluția se păstrează bine astupată într-un loc ferit.

Acetil-DFD necesară preparării acestor soluții se obține fără nici o dificultate prin acetilarea bazei și recristalizare din cloroform-ligroină.

DFD se prepară în modul cunoscut prin reducerea nitrozodimetilanilinei cu clorură stanoasă sau cu zinc, sau prin reducerea metil-orange-ului cu hidrosulfit. În toate cazurile, baza se extrage cu eter, după alcalinizare puternică. Eterul se evaporă, iar DFD se distilă în vid și se acetilează.

Acetilarea poate fi efectuată însă și direct, în soluția eterică, fără a distila baza. În acest scop, soluția eterică de DFD obținută de la 24 g dimetilanilină peste nitrozoderivat, după reducere, alcalinizare și extracție de trei ori cu cîte 100 cm^3 eter, se usucă cu carbonat de potasiu, se decantează de pe acesta și se tratează cu 50 g anhidridă acetică. Eterul se distilă, reziduul se reia cu 200 cm^3 apă, se fierbe cu cărbune activ și se filtrează cald. Filtratul se răcește și se alcalinizează cu amoniac, cînd acetil-derivatul precipită. Se răcește agitînd și se filtrează.

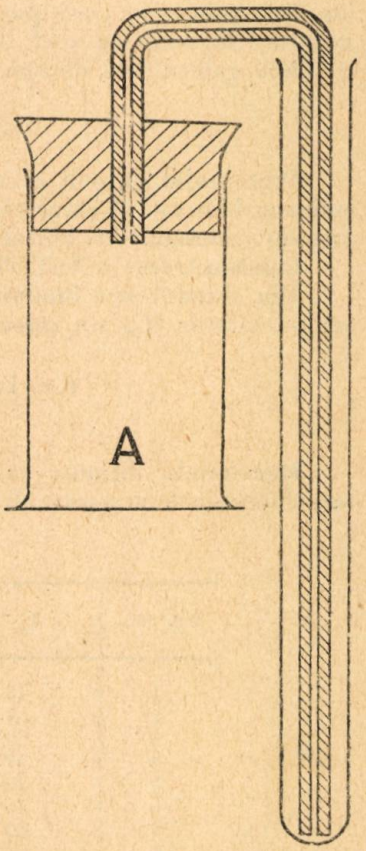


Fig. 1

Pentru purificare, acetil-derivatul brut se solvă în cantitatea minimă de cloroform; soluția cloroformică se usucă la nevoie cu carbonat de potasiu și se filtrează. Filtratul se picură într-un volum de 10 ori mai mare de ligroină sau de eter de petrol. Acetil-derivatul se separă în cristale fine, aproape incolore. Se redizolvă cristalele în cloroform și se reprecipită cu ligroină. Produsul obținut este pur și se topește la 132°.

2. *Acid clorhidric 0,6 n* obținut prin diluarea acidului concentrat ($d = 1,19$) la un volum de 20 ori mai mare.

3. *Soluția de clorură ferică*, preparată dizolvînd 1 g de $FeCl_3.6H_2O$ în 100 cm^3 soluție.

MERSUL ANALIZEI

Se introduce în cilindrul *A*, 1 g de fontă pulverizată şi trecută printr-o sită cu 10 000 ochiuri/cm². Se adaugă 10 cm³ acid clorhidric concentrat şi se adaptează imediat dopul. După 10 secunde de la pornirea atacului se barbotează gazul timp de 30 de secunde exact prin soluţia reactiv preparată din 2 cm³ soluţie clorhidrică de DFD 0,2 %, 7 cm³ apă distilată plasată într-o eprubetă. Se îndepărtează apoi eprubeta şi soluţiei indicatoare i se adaugă 1 cm³ soluţie de clorură ferică 1 %, apoi se agită. Culoarea albastră apare imediat. Soluţia se trece din eprubetă într-un balon cotat de 100 cm³ în care se aduce la semn cu acid clorhidric 0,6 n. Soluţia diluată se colorimetrează cu filtru galben faţă de apă.

CALCUL ŞI REZULTATE

Procentajul de sulf se deduce dintr-o curbă de etalonare construită cu etaloane de fontă, al căror conţinut de sulf a fost determinat în prealabil prin metoda cunoscută cu acetat de cadmiu.

Colorimetrarea a fost efectuată cu un fotocolorimetru monocelular.

Din intensitatea luminii transmise prin soluţia indicatoare (I_t) şi prin soluţia martor (I_0) s-a calculat extincţia

$$E = \log \frac{I_0}{I_t} = \log I_0 - \log I_t .$$

Rezultatele obţinute cu etaloanele de fontă al căror conţinut de sulf a fost determinat cu acetat de cadmiu, sînt cuprinse în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Nr. crt.	I_t	E	10 E	S % cu $CdAc_2$
1	73	0,1098	1,10	0,058
2	57	0,2172	2,17	0,121
3	65	0,1602	1,60	0,088
4	79	0,0755	0,76	0,040
5	70	0,1280	1,28	0,066
6	75	0,0981	0,98	0,054
7	80	0,0700	0,70	0,036
8	61	0,1878	1,88	0,102

Reprezentînd extincţia în funcţie de procentajul de sulf al fontei se obţine curba din figura 2.

Reprezentînd I_t citit pe galvanometrul fotocolorimetrul în funcţie de conţinutul de sulf al fontei, se obţine o altă curbă (fig. 3).

Ambele curbe pot servi la determinarea sulfului în fontă. La utilizarea fotocolorimetrelor ale căror galvanometre dau valoarea I_t, determinarea este mai rapidă după curba din figura 3, fiindcă nu mai necesită calcularea extincţiei.

În acest caz, întreaga analiză pe pulberea de fontă pregătită ca mai sus nu depăşeşte durata de două minute.

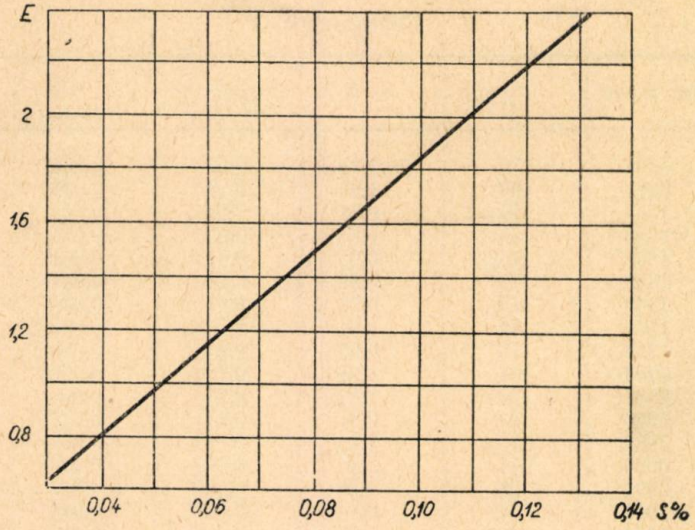

E
2
1,6
1,2
0,8
0,04
0,06
0,08
0,10
0,12
0,14 S%

Fig. 2

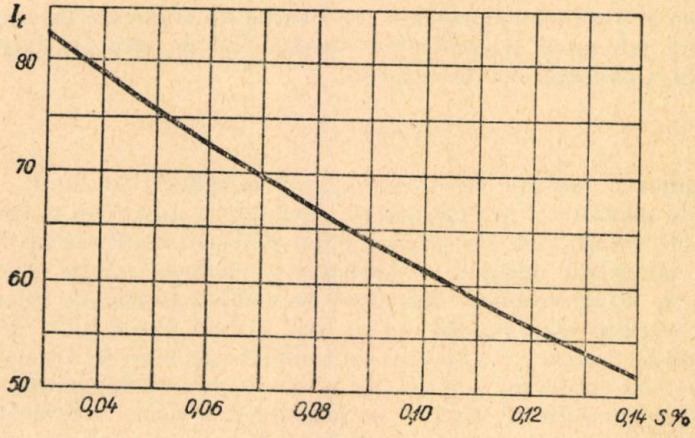

I_t
80
70
60
50
0,04
0,06
0,08
0,10
0,12
0,14 S%

Fig. 3

Rezultatele obţinute sînt foarte satisfăcătoare, după cum rezultă din tabloul nr. 2.

Tabloul nr. 2

Nr. crt.	Seria probei	I_t	10 E	S %		Diferenţa
				cu DFD	cu $CdAc_2$	
1	1356	70	1,28	0,070	0,068	+0,002
2	3985	66	1,54	0,084	0,081	+0,003
3	1357	77	0,87	0,047	0,044	+0,003
4	1358	75	0,98	0,053	0,054	−0,001
5	1358	75,5	0,95	0,051	0,054	−0,003
6	1359	76	0,92	0,049	0,047	+0,002
7	1360	79	0,76	0,040	0,045	−0,005
8	1361	74	1,04	0,056	0,052	+0,004
9	1362	76	0,92	0,049	0,049	—
10	3983	61	1,88	0,103	0,098	+0,005
11	3987	74	1,04	0,056	0,058	−0,002
12	3988	77	0,87	0,047	0,047	—
13	3989	70,5	1,25	0,068	0,064	+0,004
14	3990	71	1,22	0,067	0,070	−0,003
15	3991	73	1,10	0,060	0,062	−0,002
16	1363	78	0,81	0,043	0,046	−0,003
17	1364	79	0,76	0,040	0,040	—
18	1365	72	1,16	0,063	0,060	+0,003
19	1367	69	1,34	0,073	0,071	+0,002
20	1368	73	1,10	0,060	0,060	—

Curbele şi valorile date sînt valabile în condiţiile arătate mai sus. Eventuale abateri pot surveni în funcţie de recoltarea probei, de densitatea sitei utilizate la pregătirea pulberei de fontă, de aparatura în care se realizează atacarea fontei, de secţiunea orificiului tubului de barbotare care trebuie să rămînă constantă, sau de construcţia fotocolorimetrului, precum şi de calitatea reactivilor utilizaţi.

De aceea se recomandă trasarea unei curbe de etalonare în condiţiile specifice fiecărui laborator şi verificarea acesteia ori de cîte ori intervine vreo schimbare în aparatură sau în reactivi.

CONCLUZII

S-a studiat o metodă de dozare rapidă a sulfului în fonte.

Fonta de analizat se mărunţeşte cu ciocanul pneumatic şi se trece printr-o sită cu 10 000 ochiuri/cm^2. Se atacă 1 g din pulberea rezultată cu 10 cm^3 HCl concentrat, iar gazul degajat se barbotează printr-o soluţie clorhidrică de DFD, timp de 30 de secunde. Albastrul de metilen format se colorimetrează.

Pentru variaţii ale conţinutului de sulf între 0,04—0,15 % determinarea sulfului se poate realiza cu o soluţie conţinînd 4 mg bază în 10 cm^3 acid clorhidric diluat, iar extincţia soluţiei de albastru de metilen rezultată variază proporţional cu conţinutul de sulf al fontei, cu precizie satisfăcătoare.

La prepararea soluţiei reactiv se utilizează acetil-dimetil-p-fenilendiamina, care fiind stabilă, poate fi cîntărită exact. Grupa acetil se scindează prin hidroliză acidă la prepararea reactivului.

Efectuarea analizei în condiţiile date, pe pulberea de fontă pregătită ca mai sus, nu depăşeşte durata de două minute.

БЫСТРОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ЧУГУНЕ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Имея в виду важность определения процентного содержания серы в чугуне с момента выпуска плавки из домны и до загрузки Сименс-мартеновской печи, авторы выработали метод быстрого количественного определения серы в чугуне фотоколориметрическим путем.

Исследуемый чугун измельчается пневматическим молотом и пропускается через сито с 10 000 отверстий на мл. Один грамм полученного таким образом порошка протравливается 10 мл концентрированной HCl, а выделенный газ барботируется в растворе 4 мг диметил-р-фенилендиамина в 10 мл HCl 0,6 N в течение 30 секунд. Раствор обрабатывается затем $FeCl_3$, разводится соляной кислотой 0,6 N на 100 мл, после чего производится фотоколориметрическое определение.

Концентрация серы устанавливается при помощи кривой сравнения, построенной предварительно по знакомым уже образцам чугуна.

Авторы рекомендуют приготовлять реактивный раствор из ацетил-диметил-р-фенилендиамина, представляющего то преимущество, что он устойчив и может быть точно взвешен. При растворении в соляной кислоте, за которым следует кратковременное нагревание, ацетиловая группа расщепляется и получаются бесцветные солянокислые растворы с постоянным титром.

DOSAGE RAPIDE, PAR VOIE PHOTOCOLORIMÉTRIQUE, DU SOUFRE CONTENU DANS LA FONTE

(RÉSUMÉ)

Etant donné qu'il importe de connaître la teneur en soufre de la fonte, entre le moment de la décharge du haut-fourneau et celui de la charge au four Siemens-Martin, les Auteurs ont mis au point une méthode rapide de dosage du soufre dans la fonte, par voie photocolorimétrique.

L'échantillon de fonte est concassé au marteau pneumatique et passé à travers un tamis fin (10 000 mailles au cm^2). Un gramme de poudre tamisée est attaqué à l'acide chlorhydrique concentré (10 cm^3) et on fait barboter le gaz qui se dégage dans une solution de 4 mg de diméthyle-p-phénylènediamine dans 10 cm^3 de ClH 0,6 N, pendant 30 secondes. La solution est ensuite traitée au $Fe\,Cl_3$, puis diluée à l'acide chlorhydrique 0,6 N aux 100 cm^3. On procède ensuite au dosage photocolorimétrique.

La concentration de la teneur en soufre est établie à l'aide d'une courbe de référence, préalablement construite en raison d'échantillons de fonte connus.

Les Auteurs recommandent, pour la préparation de la solution-réactif, l'acétyle-diméthyle-p-phénylènediamine qui offre l'avantage d'être stable et, par conséquent, de se prêter à des pesées précises; par dissolution à l'acide chlorhydrique, suivie d'un léger réchauffement, le groupement acétyle est scindé et l'on obtient des solutions chlorhydriques incolores et au titre constant.

BIBLIOGRAFIE

1. *** *Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium*. Ed. Stahl Eisen, Düsseldorf, 1941, vol. 2, p. 53.
2. R. Kraus, Z. für analyt. Chem., 1951, vol. 133, p. 414.
3. A. E. Dîmov, *Analiza tehnică a minereurilor şi a metalelor*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1952.
4. V. Eggertz, Z. für analyt. Chem., 1870, vol. 9, p. 508.
5. F. Wiborgh, Stahl und Eisen, 1886, vol. 6, p. 230.
6. G. M. Serraing, C. 1914, vol. II, p. 1123.
7. W. G. Lindley, Stahl und Eisen, 1902, vol. 22, p. 211; C. 1902, vol. I, p. 779.
8. A. Glazunov, R. Jirkovsky, Hutn. Listy, 1948, vol. 3, p. 229; Stahl und Eisen, 1950, vol. 9, p. 386.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

STUDII ÎN SERIA ACETATULUI DE POLIVINIL. POLIMERI INFERIORI DE ACETAT DE VINIL, PRIN POLIMERIZARE ÎN SUSPENSIE APOASĂ *)

DE

DAN C. COSTESCU, M. MATEESCU şi N. OPRESCU

Pentru anumite utilizări sînt necesari polimeri inferiori de acetat de polivinil, care se pot caracteriza prin valori 10—50, ale constantei K din ecuaţia lui Fikentscher.

În afară de metoda de polimerizare în bloc, prin care se obţine o dispersiune largă a gradelor de polimerizare, nu se foloseşte în acest scop decît metoda de polimerizare în soluţie.

La polimerizarea în soluţie, pentru obţinerea unui anumit grad de polimerizare trebuie să se varieze fie cantitatea, fie natura solventului [1] după capacitatea lui de a produce modificarea polimerului prin reacţii de « transfer ».

Utilizarea acestor polimeri prezintă dificultăţi atunci cînd vrem să obţinem un material lipsit de solvent sau cînd avem nevoie de soluţii în alţi solvenţi decît aceia folosiţi la polimerizare.

Scopul lucrării noastre a fost de a găsi o metodă prin care să obţinem aceşti polimeri inferiori într-o formă fin divizată, care să poată fi utilizaţi, fără dificultăţi, pentru orice aplicaţie.

Deoarece metodele de polimerizare în mediu apos, suspensie sau emulsie sînt specifice pentru obţinerea polimerilor superiori, era evident că trebuie să se folosească un agent de modificare pentru a obţine acest efect.

La polimerizarea în soluţie se stabilise de mult efectul de modificare produs de acetaldehidă prezentă ca impuritate în monomer [1] şi [2].

De asemenea se cunoaşte folosirea aldehidei propionice [3] iar în ultimul timp se menţionează folosirea aldehidei metoxibutirice [4].

Pentru polimerizarea în emulsie s-au propus de asemenea în ultimii 10 ani, diverşi modificatori. Astfel, M. Roedel [5] propune folosirea laurilmercaptanului, iar Cornthwaite şi Bryant au propus atît folosirea acizilor nesaturaţi cu 10—18 atomi de carbon, cum ar fi acidul oleic [6], cît şi cetone cu 3—10 atomi de carbon, cum ar fi acetona [7].

Mecanismul de acţiune al aldehidelor constituie încă un subiect discutat. Astfel din rezultatele indicate de E. W. Skirrow [2], deşi el foloseşte termenul de « acţiune de plastifiere » produsă de acetaldehidă, rezultă că alde-

*) Lucrare prezentată de academician C. D. Neniţescu în Sesiunea generală ştiinţifică a Academiei R.P.R., din 27 iunie—2 iulie 1955.

hida se leagă la capătul catenei producînd o întrerupere a reacţiei înlănţuite. Bin Taxigawa [8] studiind acţiunea compuşilor carbonilici asupra polimerizării în suspensie a acetatului de vinil, consideră că acetaldehida funcţionează ca agent de transfer. Ne-am propus să încercăm lămurirea acestei probleme.

1. MATERIILE PRIME

— Acetat de vinil, puritate peste 99 %, obţinut prin reacţia în fază vapori a acidului acetic cu acetilena avînd impurităţi admisibile:

acid acetic	maximum	0,02 %
apă	»	0,05 %
acetaldehidă.....	»	0,05 %

— Peroxid de benzoil, produs comercial cu 65 % substanţă activă şi restul apă. În lucrare cantităţile indicate se referă la substanţa activă 100 %.

— Acetaldehidă, obţinută prin depolimerizarea paraldehidei, conţinînd ca substanţă străină cantităţi variabile de apă. Titrată înainte de utilizare şi raportată ca substanţă pură.

— Butiraldehidă, obţinută prin oxidarea alcoolului butilic normal nestabilizată. Distilată proaspăt înainte de utilizare, iar restul ca la acetaldehidă.

— Alcool etilic 95 %, lipsit de aldehide.

— Alcool polivinilic obţinut prin alcooliza catalizată cu metilat de sodiu a acetatului de vinil polimerizat în suspensie. Greutatea moleculară = 80—90, determinată prin valoarea $k \times 10^3$ (viscozitate proprie) din ecuaţia lui Fikentscher. Cifra de saponificare 110 $\pm$ 20 mg KOH/g.

2. APARATURA

Polimerizarea s-a făcut în baloane sferice cu 3 gîturi, prevăzute cu agitator KPG, refrigerent de reflux şi termometru. Baloanele erau încălzite într-o baie de apă, al cărei nivel depăşea nivelul lichidului din balon şi a cărei temperatură era menţinută prin circulaţie într-un ultratermostat Wobser.

Probele finale ale vitezei de reacţie s-au polimerizat simultan, fiind agitate de un banc de reacţie cu 550 ture pe minut. Pentru încălzire s-a folosit o baie de apă comună cu 5 poziţii a cărei temperatură era controlată de un termostat Wobser cu precizie de $\pm$ 1°C. Închiderea baloanelor s-a făcut cu dop de plută, etanşat cu un lac de formal polivinilic. Probele s-au scos cu o eprubetă de circa 2 cm^3 fixată de o baghetă, prin refrigerentul de reflux pentru a nu deschide balonul în timpul polimerizării.

Pentru verificarea condiţiilor de reacţie polimerizarea era reprodusă într-un reactor emailat de 10 l capacitate, cu agitator cu ancoră avînd 140 rot/min. Încălzirea se făcea prin circulaţia apei produsă de un ultratermostat Höppler, avînd intercalat în circuit un încălzitor electric suplimentar. Ulterior ele au fost verificate în reactoare industriale.

Tehnica de lucru

S-au introdus toate componentele în balon, cu excepţia monomerului care conţinea dizolvat iniţiatorul şi modificatorul. După ce s-a atins temperatura de polimerizare s-a introdus treptat, prin refrigerent, monomerul şi s-a

urmărit mersul reacției pînă la încetarea refluxului. S-au scos refrigerentele și s-a golit eventualul monomer nepolimerizat prin scurtă încălzire pînă la 90°, urmată de răcire, sub agitare, pînă la temperatura camerei.

Conținutul balonului s-a trecut într-un pahar Berzelius și s-a spălat de 4 ori cu apă distilată prin agitare și decantare, operație prin care se îndepărta majoritatea alcoolului polivinilic folosit drept coloid de protecție. După spălare, polimerul s-a trecut pe o pîlnie Büchner și apoi s-a uscat pe plăci de sticlă într-un dulap cu circulație de aer la temperatura camerei. Pentru a evita sintetizarea, polimerul s-a agitat manual la interval de cîteva ore.

Pentru unele reacții cum ar fi aceea de acetalizare în acid clorhidric, se poate folosi polimerul așa cum rezultă prin decantare și filtrare, cînd mai conținea 15—20 % apă.

Deoarece la începutul perioadei de încălzire se scotea refrigerentul, cantitatea de polimer obținută era de 10—12 ori mai mică decît în vasele mari, ceea ce explică randamentele mai mici care apar sistematic pentru această categorie de determinări.

3. EFECTUL ALDEHIDELOR ÎN DIVERSELE SISTEME DE POLIMERIZARE

În aceste încercări preliminare s-a urmărit efectul mediului de polimerizare și al inițiatorului asupra activității aldehidelor ca modificator.

Pentru polimerizarea în soluție s-a lucrat cu un amestec de 15 vol. alcool etilic și 100 vol. monomer, după metoda prof. K. A. Andrianov [9]. Lucrînd cu cantități minime de solvent se reduce la maximum acțiunea de agent de transfer a acestuia, totuși se conferă masei de reacție fluiditate suficientă pentru a putea fi omogenizată de agitator, evitînd astfel supraîncălzirile locale.

Pentru încercările de polimerizare în soluție și emulsie s-a folosit un amestec în volume egale de monomer și soluție de alcool polivinilic 5 % în apă, singura deosebire constînd în catalizatorul folosit. La polimerizarea în suspensie s-a folosit peroxidul de benzoil la fel ca la polimerizarea în soluție, iar la polimerizarea în emulsie persulfatul de potasiu. În toate cele 3 procedee, folosind o cantitate de inițiator de 0,1 % și o temperatură de 68° se obținea o polimerizare practic completă în 4—5 ore. La introducerea butiraldehidei în cantitate de 0,5 % față de monomer se observa o scădere a greutății moleculare a polimerului, atît la polimerizarea în soluție, cît și la cea în suspensie, fără ca mersul general al polimerizării să se schimbe, deși conversia era mai scăzută; acest fenomen s-a atribuit unei acțiuni de întîrziere produsă de modificator.

Acetaldehida produce un efect asemănător la polimerizarea în soluție, dar la polimerizarea în suspensie nu s-a observat o acțiune eficace, decît la 2 șarje la care s-a întrerupt agitarea și s-au coagulat. Rezultă că, cu cît agitarea este mai puternică, se obține mai repede extracția acetaldehidei de către faza apoasă. În încercările ulterioare acetaldehida s-a folosit numai la polimerizări în soluție.

La polimerizarea în emulsie efectul aldehidelor a fost cu totul diferit, constatîndu-se o accelerare foarte puternică a vitezei de reacție. Durata pentru conversia totală s-a redus la 3 ore și într-o serie de încercări ulterioare făcute în fiole închise s-au obținut chiar durate de polimerizare mai mici de o oră. Acestea arată că la inițierea cu persulfat, acesta formează cu aldehida un

complex tip redox, cu totul diferit de modificarea observată la celelalte sisteme de polimerizare.

Acest efect, care face obiectul unei alte lucrări, ne-a arătat însă că alde-

Tabloul nr. 1

Variaţia raportului acetaldehidă: iniţiator la polimerizarea acetatului de vinil în soluţie (100 cm³ monomer 15 cm³ alcool etilic, temp. 70°C)

Nr. exp.	Peroxid g	Benzoil g/moli	Acetaldehidă g	Acetaldehidă g/moli	Raport molar acetald./ peroxid	Durata ore	Randament	Valoare K
1020	0,2	$7,5\times10^{-4}$	0,011	$2,26\times10^{-4}$	0,296	6,5	82,3	32,95
1025	»	»	»	»	»	9,25	84,5	32,0
1023	0,2	»	0,041	8.5×10^{-4}	1,135	10		27,05
1024	»	»	»	»	»	86,3	85,4	26
1011	0,2	»	0,186	$38,5\times10^{-4}$	5,12	12	76	22,26
1012	»	»	»	»	»	»	76,8	21,2
1013	»	»	»	»	»	7	78	23,55
1014	0,2	»	0,2	$41,4\times10^{-4}$	5,52	8	58	21,4
1015	0,3	$11,2\times10^{-4}$	0,68	140×10^{-4}	12,5	10	50	51

Tabloul nr. 2

Variaţia raportului butiraldehidă: iniţiator la polimerizarea acetatului de vinil în suspensie (proporţie monomer: sol. alcool polivinilic 4 % = 1:1); iniţiator peroxid de benzoil (0,5% g = $18,7\times10^{-4}$%g/moli)

Nr. exp.	Butiraldehidă la 100 de monomer g	Butiraldehidă la 100 de monomer g/moli	Acetaldehidă*) la 100 de monomer g	Acetaldehidă*) la 100 de monomer g/moli	Raport molar aldehidă/ peroxid	Durata ore	Randament	Valoare K	Temperatura °C
826	0,147	$18,7\times10^{-4}$	0,013	$2,68\times10^{-4}$	1,14	5	86,5	21,1**)	76
827	»	»	»	»	»	»	85,5	32,7**)	»
824	»	$18,7\times10^{-4}$	0,022	$4,55\times10^{-4}$	1,242	2	83,5	46,8	67
852	0,177	$22,4\times10^{-4}$	0,0275	$5,7\times10^{-4}$	1,50	4	80	39	»
853	»	»	»	»	»	»	79	43	»
855	0,386	$48,7\times10^{-4}$	0,037	$7,65\times10^{-4}$	3,00	4	68	27,7	»
856	»	»	»	»	»	»	72	29,7	»

*) Acetaldehida prezentă ca impuritate în monomer.

**) Aceste experienţe nu au fost termostatate şi valorile diferite ale lui K se explică prin supraîncălzire datorită căldurii de reacţie.

hidele nu pot fi folosite ca modificatori în sistemele de polimerizare cu iniţiatori solubili în apă. Prin urmare în încercările ulterioare s-au folosit numai sisteme de polimerizare în soluţie şi suspensie, cu peroxid de benzoil ca iniţiator.

4. EFECTUL PROPORȚIEI DE ALDEHIDĂ ASUPRA POLIMERIZĂRII

Încercările preliminare arătaseră că aldehidele produc o scădere a conversiei, ceea ce ar fi indicat funcționarea lor ca agent de transfer cu reacția de transfer lentă.

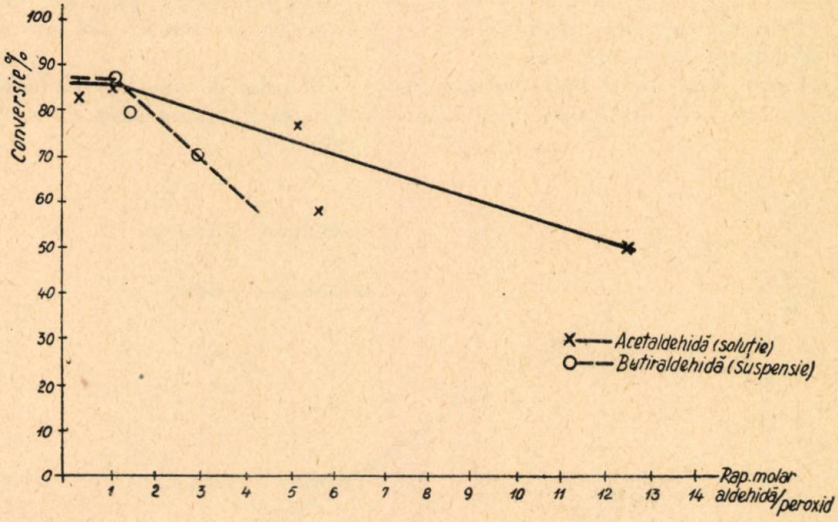


Fig. 1. — Variația conversiei la polimerizarea acetatului de vinil, în funcție de raportul molecular modificator: inițiator.

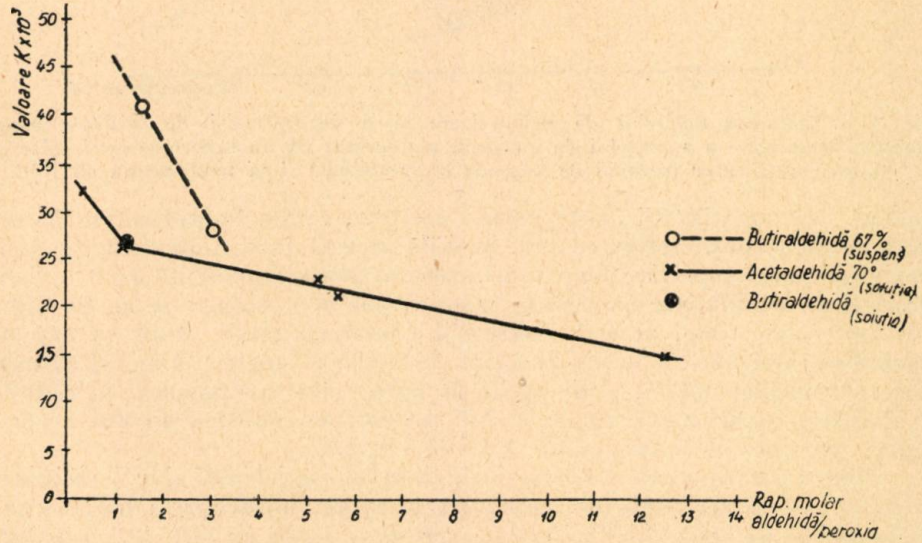


Fig. 2. — Variația greutății moleculare (valoare K din ecuația lui Fikentscher) la polimerizarea acetatului de vinil cu raportul molar modificator: inițiator și cu temperatura.

Pentru a verifica acest efect s-au făcut experiențele arătate în tablourile nr. 1 și 2, în care s-a variat cantitatea de aldehidă, respectiv raportul aldehidă: inițiator. În experiențele din tabloul nr. 1 s-a lucrat cu durate de reacție mai mari de 5 ore, pentru a avea siguranța unei polimerizări complete.

Rezultatele acestor experienţe sînt redate în figurile 1 şi 2 şi pe baza lor se pot trage următoarele concluzii:

a) La depăşirea unui raport molecular aldehidă: iniţiator = 1, conversia totală se micşorează proporţional cu excesul de aldehidă şi această scădere se menţine chiar dacă se măreşte cu 5 ore durata de reacţie (exp. nr. 1011 şi 1 013). Prin urmare este preferabil a se folosi pentru modificare un raport molar aldehidă: iniţiator = 1.

b) Comparînd acest efect la cele două aldehide, se observă că scăderea randamentului este mult mai mică la acetaldehidă, fenomen care nu se poate

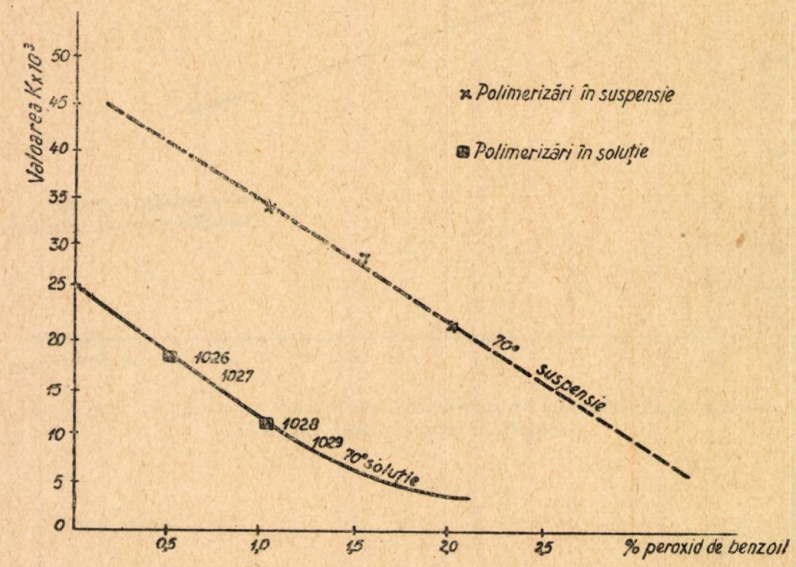


Fig. 3. — Influenţa mediului de polimerizare şi a concentraţiei de iniţiator asupra greutăţii moleculare a acetatului de polivinil, polimerizat cu un raport echimolecular iniţiator: modificator (peroxid de benzoil: butiraldehidă) şi la temperatura de 70°C.

atribui decît volatilităţii foarte mari a acestuia, care a împiedecat să fie reţinută de răcitorul de reflux cu apă. Această ipoteză este confirmată şi de inflexiunea curbei respective din figura 2, care nu poate fi atribuită decît aceloraşi pierderi de modificator care cresc proporţional cu concentraţia lui în sistem.

În acelaşi timp, această scădere a conversiei totale arată că acţiunea modificatorului nu este aceea de agent de transfer care nu ar trebui să modifice conversiunea totală, ci de agent de oprire care reacţionează cu radicalul în creştere, formînd un compus stabil. Aceasta ar confirma un mecanism de reacţie de tipul celui propus de S k i r r o w [2].

Pentru polimerizările cu butiraldehidă la 70° (şarjele 826 şi 827) se observă aparent aceeaşi activitate de modificare la raport modificator: iniţiator = 1, ca la şarjele cu acetaldehidă. Această activitate egală nu este decît rezultatul unei coincidenţe, datorită faptului că aceste experienţe nefiind termostate s-au produs supraîncălziri care au contribuit la scăderea greutăţii moleculare.

Pentru a verifica acest fenomen s-au făcut experienţele redate în tabloul nr. 3 şi în figura 3.

Extrapolînd dreapta corespunzătoare polimerizării în soluţie se obţine pentru o concentraţie de 0,2 % iniţiator, o greutate moleculară a polimerului

egală cu valoarea $K = 22,5$. Această valoare este comparabilă cu valoarea $K = 26,5$ pentru polimerul modificat cu acetaldehidă, dar diferențele fiind aproape de limita erorilor experimentale, se poate trage concluzia unei acțiuni egale de modificare, activitatea ceva mai redusă a acetaldehidei fiind poate datorită volatilității ei, care face ca o parte să se mențină în faza vapori din vasul de polimerizare.

Acest rezultat, care aparent ar contrazice unele afirmații din literatură, după care reactivitatea aldehidelor scade cu creșterea greutății moleculare, considerăm că se datorește faptului că noi am exprimat rezultatele în procente molare, pe cînd majoritatea datelor sînt raportate în procente de greutate. Deci cele două aldehide se pot substitui una celeilalte la polimerizarea în soluție, fără a se schimba rezultatele obținute prin acțiunea lor de modificare.

5. EFECTUL PROPORȚIEI DE INIȚIATOR ASUPRA POLIMERIZĂRII

Primele experiențe au fost făcute pe o concentrație de 0,5 % inițiator în raport cu monomerul; această concentrație reprezintă limita maximă folosită în practică, dincolo de care în mod normal viteza de polimerizare devenind prea mare, reacția se autoaccelerează și devine explozivă (datorită cantității prea mari a căldurii de reacție, ce nu se mai poate elimina spre exterior).

Cu această concentrație de inițiator și cu proporția limită de modificator (raport echimolecular în raport cu inițiatorul) nu se pot obține valori K mai mici de 40 la polimerizare în suspensie.

Din această cauză, ne-a apărut necesar să urmărim variația conversiei în timpul polimerizării cu cantități mărite de inițiator și modificator. Această serie de experiențe s-a făcut prin metoda polimerizării în soluție, dată pentru acetaldehidă, deoarece pe deoparte mediul omogen de reacție făcea mai precise probele pentru determinarea conversiei, iar pe de altă parte, viscozitatea mărită a mediului ar fi permis decelarea mai ușoară a unei tendințe de autoaccelerare

Tabloul nr. 3

Variația vitezei de polimerizare (conversie) în funcție de inițiator (la raport echimolecular inițiator: modificator) și mărimea șarjei

Nr. exp.	1026	1207	1032	1029	1031
Procent molar inițiator $\times 10^{-4}$	18,75	18,7	18,7	37,5	90,2
Procent molar modificator $\times 10^{-4}$	20,35	20,35	20,35	39,15	92,36
Rap. molar modif. iniț.	1,09	1,09	1,09	1,045	1,02
Cantit. monomer.....	200 cm³	200 cm³	1 000 cm³	200 cm³	200 cm³
Timp h	Conversie (% polimerizat)				
1.....	77,5	67,6	29,9	68,7	—
1,30	—	—	—	—	79,6
2.....	—	—	79,7	—	—
2,30	80,6	73,8	—	69,7	—
3.....	88,6	—	—	—	—
3,30	—	—	87,8	74,8	—
4.....	—	—	—	—	85
4,30	—	89,5	—	—	—
5.....	—	—	—	88,8	—
5,30	—	—	—	—	—

a reacţiei la proporţii mari de iniţiator. Tot în acelaşi scop, temperatura băii de încălzire nu s-a menţinut constantă ci s-a ridicat treptat, o dată cu temperatura de reflux, astfel că totdeauna temperatura băii era cu 2—3° mai mare decît a masei de polimerizare. Experienţele sînt redate în tabloul nr. 3 şi în figurile 3 şi 4.

S-au redat trei din polimerizările cu 0,5 % peroxid de benzoil, pentru a se vedea reproductibilitatea determinărilor vitezei de conversie pe două şarje de 200 cm³ monomer şi una de 1 000 cm³ monomer (figura 4).

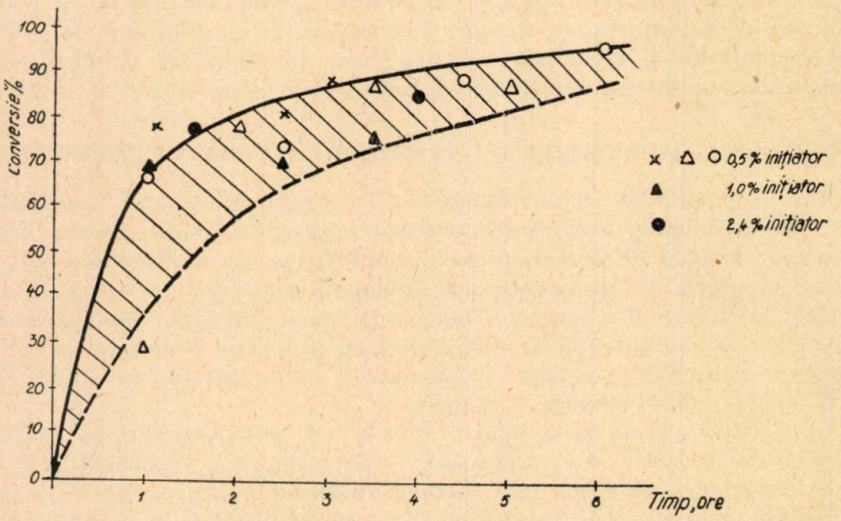


Fig. 4. — Variaţia vitezei de conversie cu conţinutul de iniţiator, la proporţii echimoleculare iniţiator (peroxid de benzoil): modificator (butiraldehidă) la polimerizarea în soluţie.

Din aceste experienţe rezultă că în limitele 0,5—2,4 % peroxid de benzoil în prezenţa butiraldehidei, viteza de polimerizare rămîne practic aceeaşi. Considerăm că lărgirea zonei haşurate se datoreşte erorilor experimentale, în special la prelucrarea probelor. Faptul că punctele corespunzătoare şarjelor iniţiate cu 1,0 şi 2,4 % peroxid (triunghi plin, respectiv cerc plin) se află înspre regiunea interioară a zonei haşurate confirmă acest lucru.

Din aceste experienţe rezultă că viteza reacţiei de încetare provocată de butiraldehidă ca modificator este egală sau chiar puţin superioară celei de iniţiere produsă de peroxidul de benzoil.

Din această cauză, numărul de centre active existente în sistem staţionar este acelaşi la orice concentraţie de iniţiator folosită în limitele 0,5—2,5 %.

Prin urmare, folosind cantităţi echimoleculare de peroxid de benzoil şi butiraldehidă, se poate varia concentraţia lor în limitele dorite, pentru a obţine greutatea moleculară urmărită, fără ca viteza de polimerizare să depăşească vitezele obişnuite care permit o eliminare uşoară a căldurii de reacţie.

În acelaşi timp, curba inferioară din figura 3 arată, după cum am indicat mai sus, o activitate egală de reducere a greutăţii moleculare a butiraldehidei, cît şi a acetaldehidei. Totodată această activitate este suficientă pentru a putea obţine orice greutate moleculară în limitele urmărite de noi (valorare $K = 10—50$).

Inflexiunea curbei care se produce între 1,0 și 1,5 % inițiator indică o activitate micșorată de modificare la depășirea acestei concentrații de inițiator. Faptul că la polimerizarea în suspensie la concentrațiile de inițiator folosite în acest studiu nu se observă un fenomen asemănător, ar justifica ipoteza unei reacții între inițiator, solvent și modificator a cărei natură nu putem să o precizăm în această fază a cercetărilor.

6. EFECTUL MEDIULUI DE POLIMERIZARE LA FOLOSIREA ALDEHIDEI BUTIRICE

Folosind aceeași concentrație de inițiator (0,5 % peroxid de benzoil) și aceeași proporție echimoleculară de modificator (butiraldehidă), atît la polimerizarea în soluție, cît și la cea în suspensie, s-a observat că la polimerizarea în soluție efectul de modificare este mult mai marcat. Această diferență se datorește evident micșorării greutății moleculare, datorite reacției de transfer cu alcoolul etilic folosit ca solvent la polimerizarea în soluție. Deoarece urmăream obținerea unui polimer în suspensie, s-au reluat experiențele, variind proporția de inițiator și în acest sistem de polimerizare. Rezultatele sînt arătate în tabloul nr. 4 și în figura 3.

Tabloul nr. 4

Variația greutății moleculare (valoarea k) în funcție de concentrația inițiatorului și modificatorului luați în proporții echimoleculare (100 cm³ acetat de vinil cu 0,001% acetaldehidă, 100 cm³ soluție alcool polivinilic 4%, temperatura 70°C)

Nr. exp.	Peroxid de benzoil la 100 de monomer		Butiraldehidă la 100 de monomer		Acetaldehidă la 100 de monomer		Valoarea $K \times 10^3$
	g	g/mol	g	g/mol	g	g/mol	
857	1	$37{,}5 \times 10^{-4}$	0,297	$37{,}5 \times 10^{-4}$	0,001	$0{,}002 \times 10^{-4}$	36,3
860	»	»	»	»	»	»	28,4
861	»	»	»	»	»	»	37,0
862	1,5	$56{,}2 \times 10^{-4}$	0,445	$56{,}2 \times 10^{-4}$	»	media	33,9
863	»	»	»	»	»	»	29,8
865	»	»	»	»	»	»	25,1
866	»	»	»	»	»	»	19,0
						»	23,8
867	2,0	75×10^{-4}	0,594	75×10^{-4}	»	media	28,8
869	»	»	»	»	»	»	23,8
871	»	»	»	»	»	»	20,8
						»	21,5
						media	22,03

Din figura 3 rezultă că greutățile moleculare obținute prin polimerizarea în suspensie sînt aproximativ de două ori mai mari decît la polimerizarea în soluție, pentru același conținut de peroxid de benzoil ca inițiator și modificator. Aceste rezultate arată că numărul de întreruperi de catene produse prin reacția de transfer cu alcoolul etilic este aproximativ de același ordin de mărime ca și cele produse prin reacția de încetare cu butiraldehidă.

În acelaşi timp la înlocuirea dreptei reprezentînd variaţia greutăţii moleculare la polimerizarea în suspensie, prin porţiunea rectilinie din curba pentru polimerizarea în soluţie se observă că această variaţie este puţin mai mică. Fenomenul se poate atribui unei solubilizări proporţional mai mari a butiraldehidei în fază apoasă, atunci cînd creşte concentraţia ei totală în sistem. Această explicaţie este sprijinită de faptul că acetaldehida solubilă în apă prezintă activitate variabilă de modificare la polimerizarea în suspensie. Din punct de vedere practic, la butiraldehidă influenţa acestui fenomen este neglijabilă.

Trebuie să remarcăm că variaţiile şarjelor individuale în jurul valorii medii se datoresc erorilor inevitabile la măsurarea unor cantităţi atît de mici de iniţiator şi modificator. Experienţele ulterioare pe şarje mai mari au confirmat această explicaţie, greutăţile moleculare obţinute încadrîndu-se cu o eroare de $\pm$ 4 unităţi K pe dreapta din figura 3. Rezultă că folosind concentraţii mai mari ca la polimerizarea în soluţie, cuplul peroxid de benzoil-butiraldehidă poate fi folosit cu succes pentru a obţine prin polimerizarea în suspensie polimeri cu greutăţile moleculare dorite.

СЕРИЙНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УКСУСНОКИСЛОГО ПОЛИВИНИЛА. НИЗШИЕ ПОЛИМЕРЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПУТЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВОДНОЙ ВЗВЕСИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Авторы предлагают использовать бутиральдегид в качестве модификатора для получения полимеров уксуснокислого винила с малым молекулярным весом.

Произведенные опыты показали следующее:

1. Бутиральдегид дает возможность получить низшие полимеры, действуя как агент, прекращающий цепные реакции в системах полимеризации с растворимым в органической фазе инициатором (в проведенных опытах — перекись бензоила).

2. При превышении эквимолекулярной пропорции между модификатором и инициатором, прекращающая реакция происходит быстрее и общая конверсия (выход) при полимеризации становится ниже превращения, получаемого без модификатора.

3. При сохранении эквимолекулярной пропорции между инициатором и модификатором, концентрация их может меняться в широких пределах, причем скорость полимеризации или конверсия системы остаются неизменными.

4. Путем изменений количеств инициатора от 0,5 до 3% по отношению к мономеру, можно изменять молекулярный вес, выраженный значением $K \times 10^3$ в уравнении Фикентшера, от 40 — 10, при полимеризации в водной взвеси.

5. При полимеризации в растворе присоединяется эффект, производимый растворителем, который может действовать в качестве агента переноса и, для того чтобы получить тот же молекулярный вес необходима меньшая концентрация инициатора и модификатора, чем при полимеризации в водной взвеси.

В заключение авторы указывают, что предложенный ими метод дает возможность продолжить ряд полимеров, полученных при полимеризации в взвесях, до самых малых степеней необходимой полимеризации, что в будущем может привести к упразднению на заводах, вырабатывающих уксуснокислый поливинил, цехов, проводящих полимеризации в растворе. Помимо преимуществ, указанных в введении к настоящей работе, указанный метод позволит устранить существующие в этих цехах опасность пожара и интоксикации.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменения конверсии при полимеризации уксуснокислого винила в зависимости от отношения между молекулами модификатора и инициатора.

Рис. 2. — Изменения молекулярного веса (значение K в уравнении Фикентшера) при полимеризации уксуснокислого винила в зависимости от молярного отношения модификатор/инициатор и от температуры.

Рис. 3. — Влияние среды, в которой происходят полимеризация и концентрации инициатора, на молеку ярный вес уксуснокислого поливинила, полимеризованного при эквимолекулярном отношении инициатор/модификатор (перекись бензоила/бутиральдегид) и при температуре 70°.

Рис. 4. — Изменение скорости конверсии при содержании инициатора в эквимолекулярной пропорции инициатор/модификатор (перекись бензоила/бутиральдегид) в случае полимеризации в растворе.

ÉTUDES PORTANT SUR LA SÉRIE DE L'ACÉTATE DE POLYVINYLE. POLYMÈRES INFÉRIEURS D'ACÉTATE DE VINYLE OBTENUS PAR POLYMÉRISATION EN SUSPENSION AQUEUSE

(RÉSUMÉ)

Les Auteurs proposent l'emploi de l'aldéhyde butyrique comme modificateur permettant d'obtenir les polymères d'acétate de vinyle d'un poids moléculaire réduit.

Les expériences effectuées ont abouti aux constatations suivantes:

1. L'aldéhyde butyrique, agissant comme agent qui fait cesser la chaîne des réactions dans les systèmes de polymérisation à initiateur soluble dans la phase organique (dans ce cas le péroxyde de benzoyle), permet d'obtenir des polymères inférieurs.

2. Lorsque la proportion équimoléculaire modificateur-initiateur est dépassée, la réaction de cessation est plus rapide et la conversion totale (rendement) de la polymérisation est inférieure à celle que l'on obtient sans modificateur.

3. Si une proportion équimoléculaire donnée est maintenue entre l'initiateur et le modificateur, leur concentration peut être modifiée, entre de larges limites, sans que la vitesse de polymérisation, ou la conversion du système, subisse de changement.

4. Si, au cours de la polymérisation en suspension aqueuse, on fait varier les quantités d'initiateur de 0,5 à 3%, par rapport au monomère, il est possible de faire varier le poids moléculaire exprimé par la valeur $K \times 10^3$ de l'équation de Fikentscher.

5. A la polymérisation en solution vient s'ajouter l'effet du solvant susceptible d'agir comme agent de transfert et, pour obtenir le même poids moléculaire, il est nécessaire de réaliser une concentration de l'initiateur et du modificateur plus réduite que dans la polymérisation en suspension aqueuse.

En conclusion, la méthode exposée permet l'extension de la gamme de polymères obtenus par polymérisation en suspension, jusqu'aux moindres degrés de polymérisation nécessaires, permettant ainsi de supprimer à l'avenir, dans les fabriques d'acétate de polyvinyle, les sections de polymérisation en solution. Outre les avantages exposés dans l'introduction, les dangers d'incendie et d'intoxication du personnel que présentent ces sections se trouveront également écartés.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la conversion dans la polymérisation de l'acétate de vinyle, en fonction du rapport moléculaire modificateur/initiateur.

Fig. 2. — Variation du poids moléculaire (valeur K de l'équation de Fikentscher) dans la polymérisation de l'acétate de vinyle, en raison du rapport moléculaire modificateur/initiateur et de la température.

Fig. 3. — Influence du milieu de polymérisation et de la concentration d'initiateur sur le poids moléculaire de l'acétate de polyvinyle polymérisé, à la température de 70 °, dans des conditions de rapport équimoléculaire initiateur/modificateur (péroxyde de benzoyle/aldéhyde butyrique).

Fig. 4. — Variation de la vitesse de conversion, en raison de la teneur en initiateur, pour des proportions équimoléculaires initiateur/modificateur (péroxyde de benzoyle/aldéhyde butyrique), au cours de la polymérisation en solution.

BIBLIOGRAFIE

1. K. G. Bleikis şi R. N. Crozier, Ind. Eng. Chem. Industrial, 1936, nr. 16, p. 1 155.
2. E. W. Skirrow, Chemistry and Industry, 1938, t. XI, p. 25; Revue Générale des Matières Plastiques, 1939, nr. 15 şi 4, p. 96 şi 102.
3. N. De Bell, W. C. Goggin a. N. N. Gloor, *German Plastics Practice*. Londra, 1946.
4. K. Thinius, *Hochpolymere*. Ed. GMBH, Leipzig, 1952.
5. M. Roedel, U. S. Patent 2434054 din 6.I.1948, C.A. 19, 1948, p. 2 819 b.
6. Wm. R. Cornthwaite a. H. W. Bryant, U.S. Patent 2468923 din 3.V.1949, C.A. 1949, p. 5 230 b.
7. — U.S. Patent 2486141 din 18.X.1949, C.A. 1950, p. 1 751 d.
8. Bin Taxigawa, J. Chem. Soc. Japan, 1953, p. 56632; C.A., 1954, p. 11835 g.
9. K. A. Andrianov, S. B. Mint, P. A. Müller, C. I. Zabîrina, H. Privezentev i V. N. Jukina, *Viniflex*. Gosenergoizdat, Moscova, 1946.

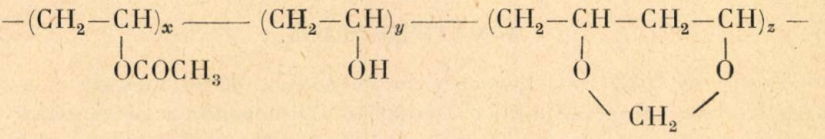
STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul III, nr. 3—4, 1955

STUDII ÎN SERIA ACETATULUI DE POLIVINIL. SINTEZA FORMALILOR POLIVINILICI, ÎN MEDIU DE ACID CLORHIDRIC *)

DE

DAN C. COSTESCU, M. MATEESCU şi N. OPRESCU

Cercetările noastre au avut drept scop stabilirea unei metode de preparare a formalilor polivinilici, cu o structură cît mai omogenă şi cu posibilitatea de a obţine valorile dorite pentru coeficienţii x, y şi z din formula generală de mai jos



Din punct de vedere tehnologic am considerat că este favorabilă sinteza directă de la acetatul de polivinil, fără separarea alcoolului polivinilic, care apare ca produs intermediar în această sinteză.

Necesitatea de a realiza hidroliza şi acetalizarea în aceeaşi fază impune folosirea catalizatorilor acizi. Efectul de cataliză poate fi produs chiar de mediul de reacţie sau printr-un adaos de acid mineral.

Pentru ca produsul să aibă o compoziţie cît mai omogenă, evitînd efectele « topochimice » caracteristice produselor macromoleculare, a trebuit să alegem un mediu de reacţie în care să fie solubil atît acetatul de polivinil şi alcoolul polivinilic, cît şi formalii polivinilici cu diverse compoziţii. Din această cauză am exclus de la început folosirea apei sau a solvenţilor organici puri ca mediu de reacţie.

În încercările preliminare s-au folosit următoarele medii de reacţie:

— amestec alcool etilic-apă,
— acid acetic,
— acid clorhidric.

Pentru reacţiile în amestecul alcool-apă, am folosit metoda prof. K. A. Andrianov [1] care porneşte direct de la acetatul de vinil monomer, iar pentru acelea în mediu de acid acetic metoda prof. S. N. Uşacov şi O. Ivanov [2].

---

*) Lucrare comunicată la Conferinţa de produşi macromoleculari a Academiei Cehoslovace de Ştiinţe de la Liblice (23—25.V.1955).

Ambele metode prezintă următoarele dezavantaje:

— Temperatură de reacție mai mare de 60°C, ceea ce provoacă, conform experiențelor noastre anterioare o degradare a catenei polimerului încă în timpul reacției de hidroliză. De asemenea, în acest caz, coroziunea aparaturii este mai puternică.

— Catalizator, acidul sulfuric, care se combină cu grupele hidroxil din polimer, formînd un compus relativ stabil. Acest compus poate ataca ulterior suportul metalic pe care se depune acetalul, de exemplu în cazul emailului pentru conductori electrici.

Folosind acidul clorhidric ca mediu de reacție și catalizator se evită aceste dezavantaje.

Metoda cu acidul clorhidric, deși se cunoaște de peste 25 de ani, nu putea fi considerată lămurită, deoarece majoritatea mențiunilor din literatură [3], [4], [5], [6] și [7] se referă la brevete ale căror indicații se contrazic. Lucrarea lui T. Motoyama și S. Okamura [8] nu ne-a fost accesibilă în original, astfel că a trebuit să întreprindem un studiu sistematic al acestei reacții. Din acest punct de vedere am împărțit lucrarea după cele două reacții: hidroliză și acetalizare, deși practic ele se produc într-un singur proces de sinteză. Menționăm că această metodă a fost folosită de noi cu succes și pentru sinteza butiralului polivinilic.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. MATERII PRIME

— Acetat de polivinil, preparat în suspensie, după metoda noastră [9]. Valoarea $K = 5—50$ (ecuația lui Fikentscher). Dimensiunea particulelor sferice: 95 % prin sita de 4 mm și 5 % prin sita de 0,25 mm. Umiditate = 10,15 %.

— Acid clorhidric tehnic, 30—32 % cu excepția cazurilor unde se menționează altfel.

— Formaldehidă, soluție apoasă 30 %, fără metanol.

2. TEHNICA DE LUCRU

Experiențele s-au făcut în baloane de 500 cm^3 cu 3 gîturi, prevăzute cu agitator KPG, termometru și pîlnie de picurare liberă (fără dop). La început s-a lucrat la temperatura camerei, apoi în baie de apă, termostatată. Pentru uniformitatea agitării s-a folosit un banc de agitare cu 10 poziții.

După precipitare, produsul era filtrat pe o pîlnie Büchner și spălat pînă cînd apa de spălare nu mai reacționează cu azotatul de argint (liberă de clor).

Pentru verificarea condițiilor de lucru, o serie de șarje s-au reluat într-un autoclav emailat de 10 l cu agitator ancoră cu o turație de 120 rot/min și circulație de apă termostatată în manta.

3. REACȚIA DE HIDROLIZĂ

Premisa pusă studiilor noastre, că gradul de polimerizare al acetatului de polivinil scade la folosirea temperaturilor înalte în timpul transformării sale în derivați chimici, a făcut ca majoritatea experiențelor să se realizeze la temperatura de 25°C.

a. Concentrația acidului clorhidric folosit

După cum se vede din tabloul nr. 1, scăderea concentrației acidului clorhidric de la 35 % la 20 % nu influențează fundamental mersul reacției. La scăderea mai departe a concentrației acidului atît dizolvarea cît și hidroliza se produc mult mai încet, pentru ca sub 15 % polimerul să nu se dizolve nici după 5 zile. Deoarece la acetalizare se produce o diluare care îngreunează continuarea hidrolizei, am ales pentru încercările ulterioare o concentrație de 25 %.

Tabloul nr. 1

Variația timpului de dizolvare și hidroliză a acetatului de polivinil în funcție de concentrația acidului clorhidric la temperatura de 25°C
(30 g polimer în 100 cm³ acid)

Nr. exp.	Concentrația acidului clorhidric	Durata de reacție pentru obținerea unui produs solubil în apă ore
1408	10	Polimer neatacat după 72 de ore
1409	15	Polimer neatacat după 72 de ore
1410	20	3,5
1427	25	3
1411	30	2,5
1401	35	2

Menționăm că în aceste încercări s-au folosit polimeri în suspensie cu mărimea medie a particulei 1,5—2 mm ⌀. La particule mai mari procesul merge mai încet.

b. Concentrația polimerului în acid clorhidric

Deși în literatură [5] se indică concentrații pînă la o proporție de 9 kg polimer la 9 l acid clorhidric 25 %, încercările noastre cu o concentrație de 40 g polimer la 100 cm³ acid, nu numai că au avut o viscozitate foarte mare după hidroliză, dar și dizolvarea s-a produs foarte încet. În aceste condiții, pentru realizarea procesului este necesară folosirea unui malaxor cu 2 axe.

La concentrații mai mici se observă că viscozitatea crește în timpul reacției, atingînd o valoare maximă la un grad de hidroliză de 80—90 %. În aceste condiții soluția cu 30 g polimer la 100 cm³ acid clorhidric prezintă o viscozitate de $2{,}04 \times 10^{-4}$ kg/s m² care se poate omogeniza într-un reactor simplu cu agitator ancoră. Din această cauză în încercările următoare am folosit această concentrație. Aceste încercări s-au făcut cu acetat de polivinil avînd valoarea $K = 50$ (ecuația lui Fikentscher). La greutăți moleculare mai mici viscozitatea scade, totuși nu am considerat util să folosim concentrații mai mari de polimer.

c. Variația gradului de hidroliză cu timpul de reacție

În literatură se vorbește despre dizolvare și hidroliză ca despre două procese distincte și consecutive. În acest caz, curba reprezentînd viteza de hidroliză, ar fi trebuit să prezinte o perioadă de inducție corespunzînd timpului de dizolvare, care este de circa 30 de minute.

Din rezultatele arătate în tabloul nr. 2 şi în figura 1 (curba *A*) se vede că hidroliza începe imediat ce polimerul vine în contact cu acidul clorhidric. Prin urmare, dizolvarea este o urmare a hidrolizei şi nu un fenomen separat.

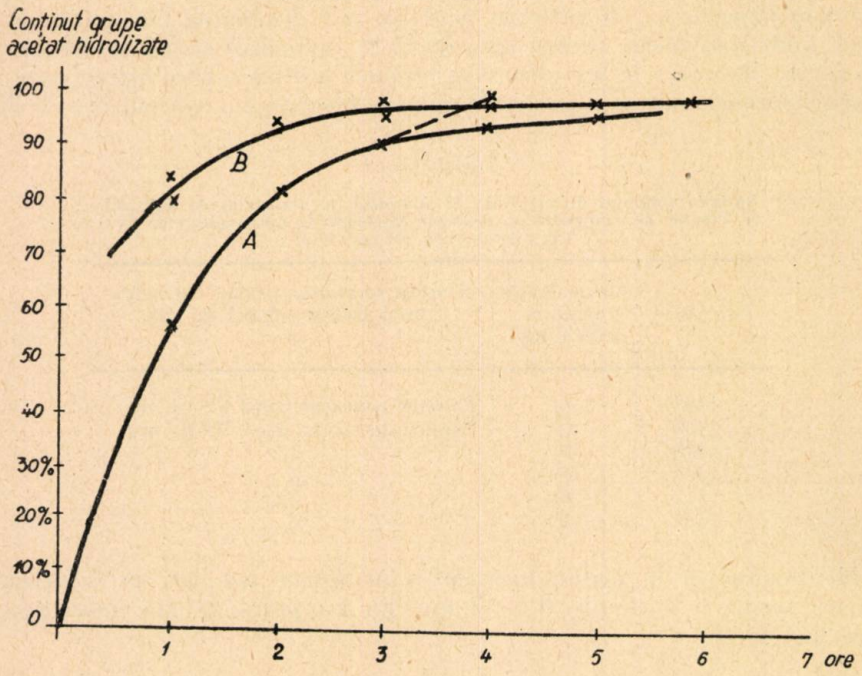


Fig. 1. — Variaţia gradului de hidroliză a acetatului de polivinil 30 g în 100 cm^3 acid clorhidric cu timpul. *A* = înainte de acetalizare; *B* = după 5 ore de acetalizare cu 1 mol CH_2O pentru fiecare mer din polimer.
*) Ultima oră la 40°C.

Reacţia de hidroliză se continuă şi în perioada de acetalizare. Din cauza apei introduse o dată cu formaldehida se micşorează concentraţia acidului clorhidric, ceea ce face ca reacţia de hidroliză să se producă mult mai încet. Astfel în figura 1 (curba *B*) se arată conţinutul de grupe hidrolizate după 5 ore de acetalizare cu un exces de 100 % formaldehidă, faţă de teorie (un mol CH_2O/mer) *). În acest caz, concentraţia acidului clorhidric în timpul reacţiei de acetalizare este de circa 18,5 %. La produsul supus hidrolizei în acid clorhidric 25 % timp de o oră, viteza de hidroliză după diluarea acidului este de 5 ori mai mică decît fără diluare.

De aici rezultă că în cazul cînd urmărim să obţinem un acetal cu un con-

Tabloul nr. 2

Viteza reacţiei de hidroliză a acetatului de polivinil în acid clorhidric (25 % la 25°C, 30 g polimer în 100 cm^3 acid)

Nr. exp.	Durata de hidroliză ore	Grupe OH libere
1421	1	56
1426	2	81,9
1422	3	90,64
1423	4	93,7
1424	5	95,16

*) S-a folosit noţiunea de « mer » pentru « monomerul » combinat în catena « polimerului », respectiv unitatea structurală din unirea căreia rezultă catena.

ținut minim de grupe acetat nehidrolizate trebuie să mărim foarte mult perioada de hidroliză, sau, pentru scurtarea timpului total de reacție să menținem ridicată concentrația acidului clorhidric și în perioada de acetalizare.

Invers, atunci cînd dorim să obținem un acetal cu un conținut minim de grupe hidroxil libere, nu este suficient să micșorăm perioada de hidroliză, ci odată cu introducerea aldehidei trebuie să diluăm acidul la concentrația minimă la care polimerul rămîne solubil.

Aceasta explică contradicția aparentă dintre unele brevete care recomandă folosirea unui acid mai concentrat decît apare necesar la prima vedere sau adausul aldehidei sub formă de p-aldehidă anhidră, pe cînd altele recomandă diluarea cu apă a soluției acide înainte de adăugarea aldehidei apoase.

4. INFLUENȚA GRADULUI DE HIDROLIZĂ ASUPRA VITEZEI DE ACETALIZARE

Criteriile de mai sus apar determinante pentru conducerea reacției numai atunci cînd se urmărește obținerea unui produs cu un grad de acetalizare redus. În cazul unui produs puternic acetalizat trebuie găsite condițiile în care reacția de acetalizare merge cu viteză mare și în funcție de aceasta să se aleagă acelea prin care restul grupelor hidroxil să se obțină libere sau acetilate.

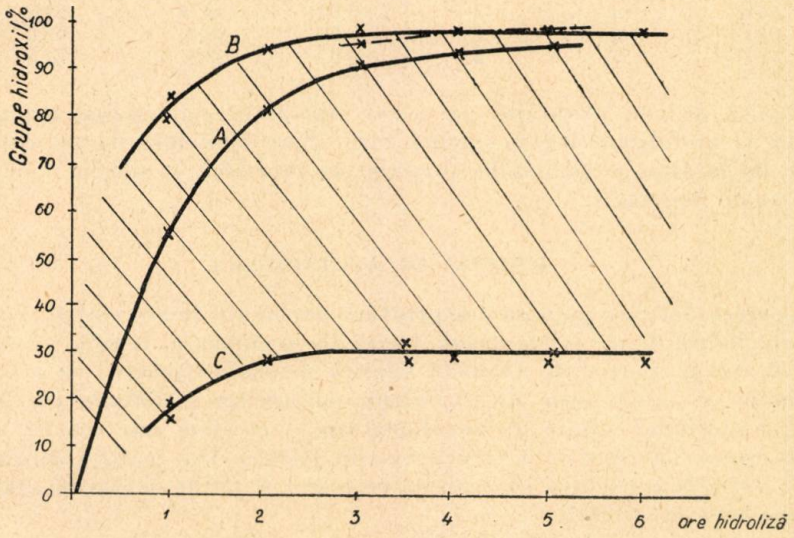


Fig. 2. — Variația gradului de acetalizare în sol. HCl 25 % în funcție de durata hidrolizei (1 mol CH_2O)/mol meri; 5 ore, 25°C).

Teoretic s-ar părea că reacția de acetalizare va merge mai repede cu cît concentrația grupelor hidroxil libere va fi mai mare, deci gradul de hidroliză mai avansat.

In acest scop s-au realizat experiențele din tablourile nr. 3 și 5 (exp. nr. 1472 și 1473) și figura 2, în care menținînd timpul de acetalizare și excesul de aldehidă constante s-a variat durata, respectiv gradul de hidroliză.

În practică însă, în primele ore reacţia de hidroliză este mult mai rapidă decît aceea de acetalizare, care este determinantă pentru viteza totală de reacţie. Acest fapt reiese clar din paralelismul care există între curba *B* reprezentînd grupele acetat rămase nehidrolizate în final şi conţinutul de grupe hidroxil libere ale acetalului final. De altfel şi în tablou se vede că procentul de grupe acetalizate este, în limita erorilor experimentale, practic egal în toate experienţele din această grupă.

Prin urmare, acetalizarea se poate realiza practic simultan cu hidroliza fără a schimba mersul reacţiei.

Tabloul nr. 3

Variaţia vitezei de acetalizare (5 ore, 25°C, raport molar CH_4O/grupe OH 1:1) **în funcţie de timpul (gradul) de hidroliză al acetatului de polivinil** (sol. 30 g în 100 cm³HCl 25%, 25°C)

Nr. exp.	Durata		Compoziţia acetalului		
	hidroliză ore	condensare ore	Grupe acetat	Grupe hidroxil	Grupe acetalizate
1412	1	5	16,1	18	65,9
1413	1	5	19,3	16,6	64,1
1414	2	5	5,6	28,2	66,2
1439	3	5	4,28	26,1	70,7
1415	3	5	1,70	25,2	73,1
1432	4	5	3,03	32,75	64,2
1450	4	5	5,36	28,3	66,0
1417	5	5	2,9	29,3	67,8

Rezultă de aici avantajul pe care-l reprezintă combinarea reacţiilor de hidroliză şi acetalizare într-o singură fază. Spre deosebire de procesele care pornesc de la alcoolul polivinilic preparat în prealabil, se obţine o durată de reacţie mult mai mică.

5. REACŢIA DE ACETALIZARE

Deoarece am pus premisa temperaturii constante şi am stabilit că gradul iniţial de hidroliză nu influenţează viteza de acetalizare, rămîne să se stabilească efectul proporţiei de aldehidă folosită şi cinetica reacţiei de acetalizare. Menţionăm că într-o serie de experienţe anterioare stabilisem că, în cazul folosirii p-aldehidei, viteza de depolimerizare a acesteia este reacţia cea mai lentă şi devine determinantă pentru reacţia globală. Din această cauză nu s-a urmărit variaţia concentraţiei acidului care s-ar fi putut obţine în acest mod, ci numai efectul diluării.

a. Efectul proporţiei aldehidă folosită pentru acetalizare

Pentru a mări viteza şi gradul de acetalizare este normal să se folosească un exces de aldehidă, faţă de proporţia stoechiometrică de 0,5 moli aldehidă pentru fiecare grupă hidroxil. S. N. Uşakov [2] stabilise că pentru reacţia în mediu de acid acetic, un exces mai mare de 100 % faţă de teorie are o influenţă foarte redusă asupra gradului de acetalizare. Experienţele din tabloul nr. 4 şi din figura 3 confirmă acest rezultat şi în cazul acetalizării în mediu de acid clorhidric.

La un exces de 200 % aldehidă față de teorie, numărul de grupe hidroxil acetalizate crește cu aproximativ 30 % în condițiile folosite. Din acesta, la un exces de 100 % se obține o creștere de 25 %, iar excedentul suplimentar

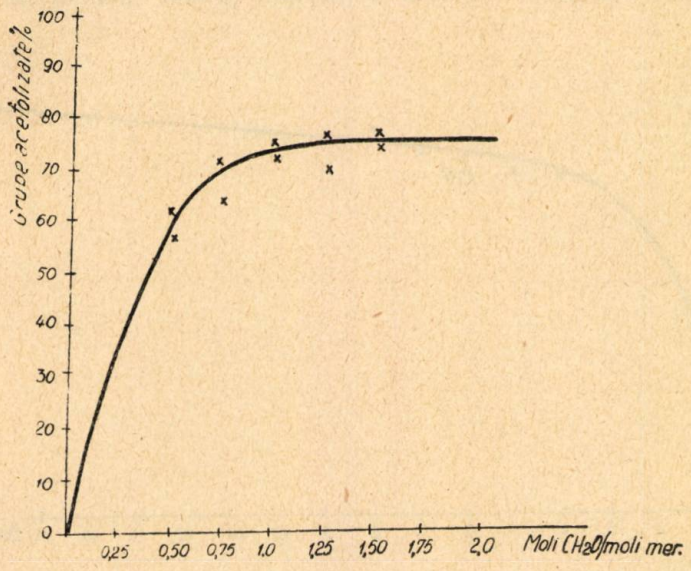


Fig. 3. — Efectul excesului de formaldehidă asupra gradului de acetalizare (30 g polimer, 100 cm³ HCl 25 %, 3 ore hidroliză, 7 ore acetalizare, 26°C, formaldehidă ca soluție 30 %).

de 0,5 moli nu mai aduce decît o creștere de aproximativ 5 %, deci de 5 ori mai mică.

b. Variația gradului de acetalizare cu timpul de reacție

Deoarece viteza de acetalizare nu se putea mări prea mult folosind un exces de aldehidă, singurul factor variabil era timpul de reacție.

Tabloul nr. 4

Variația gradului de acetalizare cu proporția de formaldehidă (30 g polimer 100 cm³ HCl 25%, 3 ore hidroliză, 7 ore acetalizare și 26°C)

Nr. exp.	CH_2O *) moli/grupe OH	Grupe OH acetalizate %
1455	0,5	63,5
1456	0,5	58,3
1457	0 75	65,4
1458	0,75	72,6
1459	1,0	76,2
1460	1,0	73,75
1461	1,25	71,25
1461 bis	1,25	77,7
1462	1,5	78,25
1463	1,5	77,5

*) ca soluție 30%.

Din experienţele cuprinse în tabloul nr. 5 şi în figura 4 se vede că viteza de acetalizare este foarte mare în primele 4 ore de reacţie, după care curba prezintă o inflexiune tinzînd să se apropie asimptotic de valoarea de 88 %, care conform calculelor statistice reprezintă gradul maxim de acetalizare

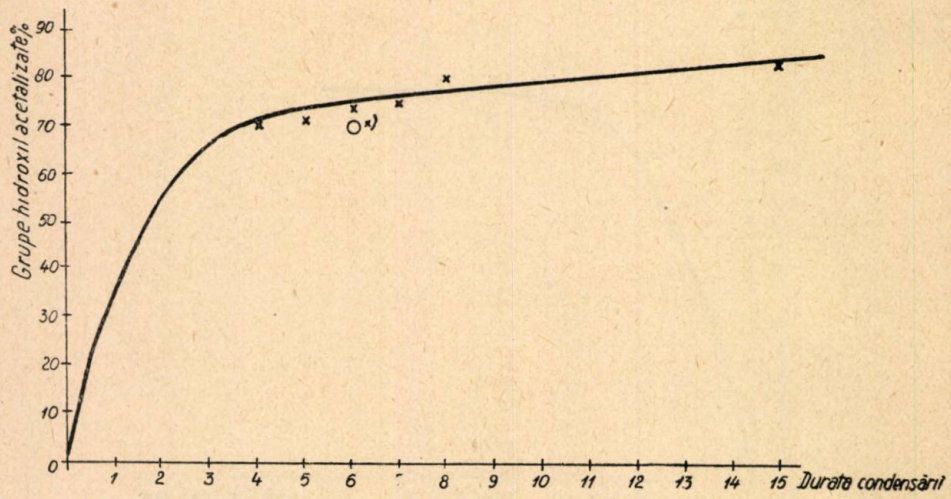


Fig. 4. — Variaţia gradului de acetalizare cu timpul de reacţie (30 g polimer în 100 cm³ HCl 25 % 1,0 moli formaldehidă în sol. 30 %/grupă hidroxil, 3 ore hidroliză, 25°C).
* 500 cm³ apă adăugată continuu în timpul acetalizării.

directă. Ultimele două experienţe din tabloul nr. 4 arată că după 15 ore se ajunge abia la 84 % acetalizare, ceea ce explică durata de cîteva zile recomandată de unele brevete.

Tabloul nr. 5

Variaţia gradului de acetalizare cu durata de condensare (30 g polimer în 100 cm³ HCl 25%, 3 ore de hidroliză, 35 cm³ formaldehidă 30%, 25°C)

Nr. exp.	Durata de condensare ore	Randament %	Grupe hidroxil acetalizate %
1437	3	96,8	67,75
1438	4	94,1	71,75
1439	5	96,5	70,7
1415	5	94,7	73,1
Media a*) 3 exp.	6	92,06	70,06 **)
Media a 5 exp.	6	95,50	74,32 **)
Media a 3 exp.	7		75,98
1442	8	97,1	80,25
1472 ***)	15		84,0
1473 ****)	15		84,0

*) 300 cm³ apă adăugaţi continuu în cele 6 ore de hidroliză.
**) timpul de hidroliză al şarjelor a variat de la 3 la 5 ore.
***) 4 ore de hidroliză.
****) 45 ore de hidroliză.

c. Efectul temperaturii asupra reacțiilor de hidroliză și acetalizare

Deoarece la o parte din experiențele făcute în vase mai mari fără răcire, se observă o oarecare creștere de temperatură, s-au făcut cîteva experiențe, redate în figura 5 și în tabloul nr. 6, în care după 5 ore de acetalizare la 25 °C, în ultima oră s-a ridicat temperatura la 40, respectiv 60°C. După cum era de așteptat se produce o creștere practic liniară a gradului de acetalizare la creș-

Tabloul nr. 6

Influența ridicării temperaturii în ultima oră de acetalizare asupra compoziției acetalului (30 g polimer, 100 cm³ HCl 25%, 4 ore hidroliză și 5 ore condensare cu 35 cm³ formaldehidă 30%, la 25°C)

Nr. exp.	Temperatura în ultima oră de condensare °C	Compoziție		
		acetat %	OH %	acetalizat %
1451	25	7,43	22	70,5
1440	25	4,84	23,0	72,0
1431	40	2,13	20	77,0
1452	40	—	—	76,6
1432	60	2,16	16,0	81,9
1453	60	2,97	20,83	77,2

terea temperaturii. Se obține o creștere a gradului de acetalizare de aproximativ 3 % pentru fiecare 10°C de creștere a temperaturii, în comparație cu o creștere de circa 1,6 % în același interval de timp la temperatura de 25 °C, deci un coeficient de temperatură aproximativ 1,88 (tabloul nr. 6).

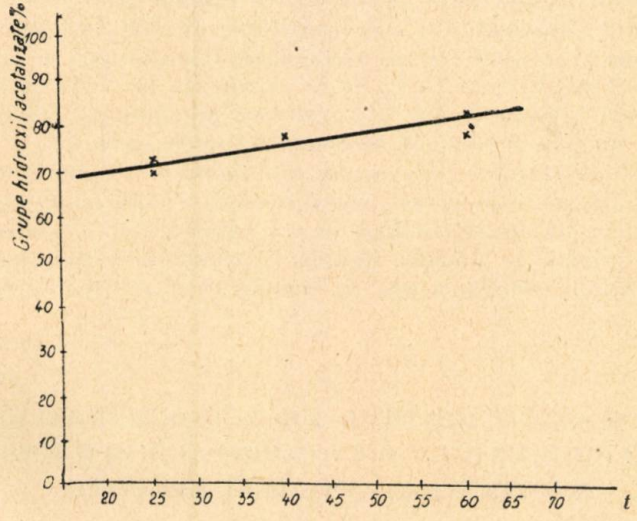


Fig. 5. — Variația gradului de acetalizare în funcție de temperatura din ultima oră de acetalizare (primele 5 ore la 25°C).

În același timp însă, se observă că din cauza erorilor experimentale, conținutul de grupe hidroxil libere apare practic constant, pe cînd conținutul de

grupe acetat scade proporţional mai repede decît creşte gradul de acetalizare. Experienţe asemănătoare făcute la hidroliză, în care s-a ridicat în ultima oră temperatura la 40° (fig. 1) duce la un coeficient de temperatură aproximativ egal cu doi, ceea ce verifică observaţia de mai sus.

În concluzie, ceilalţi factori fiind constanţi, se poate mări viteza de acetalizare prin ridicarea temperaturii, dar numai atunci cînd se urmăreşte obţinerea unui acetal cu un conţinut minim de grupe acetat şi multe grupe hidroxil libere. Pentru a obţine un acetal cu un conţinut minim de grupe hidroxil libere prin metoda în acid clorhidric, trebuie să se folosească durate de condensare lungi, la temperatură coborîtă, eventual chiar sub 25°C, deci cu răcire din exterior.

d. Efectul concentraţiei mediului de reacţie asupra reacţiei de acetalizare

După cum s-a arătat (fig. 1) reacţia de hidroliză se produce mai încet după adăugarea soluţiei de aldehidă, prin diluarea acidului clorhidric la circa 18,5 %. Pentru a verifica efectul pragului de concentraţie a acidului clorhidric de aproximativ 15 %, în experienţa nr. 1 419 s-au adăugat 100 cm^3 apă, odată cu aldehida, ajungînd astfel la o concentraţie de circa 10,5 %.

În aceste condiţii, după 5 ore de acetalizare se combină numai 44,3 % din grupele hidroxil, pe cînd în lipsa apei de diluare acetalizarea este după 5 ore (în ambele cazuri 1 mol aldehidă/grupă hidroxil) în medie de circa 70—75 %. Deci un efect asemănător al diluării se observă şi la reacţia de acetalizare.

Experienţe preliminare indicaseră că pentru precipitarea acetalului sub forma unei pulberi fine, este necesar să se adauge treptat un volum de minimum 300 cm^3 apă în interval de aproximativ 4 ore. Deoarece aceasta ar fi lungit foarte mult timpul total de reacţie, în tabloul nr. 5 este dat rezultatul mediu al celor 3 experienţe, în care cantitatea de 300 cm^3 apă s-a adăugat treptat în decursul celor 6 ore de acetalizare. Concentraţia a scăzut treptat, ajungînd după 2 ore la circa 10 %, ca în experienţa nr. 1419 şi în final ajungînd la circa 5,5 % (între 5 şi 6 % se produce precipitare). Scăderea gradului de acetalizare nu mai reprezintă în acest caz decît circa 4 %.

Ulterior, după stabilirea diagramei din figura 4 s-a început adaosul de apă după 3—4 ore de la începerea acetalizării, deci cînd majoritatea aldehidei se combinase deja. În aceste condiţii, nu s-a putut stabili o scădere a gradului de acetalizare produs de diluare. Pentru siguranţă la şarjele cu durată mai mare de acetalizare, adăugarea apei se începea cu 4 ore înainte de terminarea acetalizării.

СЕРИЙНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УКСУСНОКИСЛОГО ВИНИЛА. СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛОВЫХ ФОРМАЛЕЙ ПРИ НАЛИЧИИ ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Авторы излагают метод прямого гидролиза и ацетилирования, могущий быть использован для получения поливиниловых ацеталей (формалей) в любом соединении.

Содержание ацетилированных гидроксильных групп повышается одновременно с продолжительностью и температурой ацетилирования, а также с концентрацией хлористоводородной кислоты.

При той же степени ацетилирования можно получить минимальное содержание свободных гидроксильных групп, если продолжительность гидролиза будет короткой, температура реакции возможно более низкой и разведение хлористоводородной кислоты будет производиться одновременно с введением альдегида.

При надлежащем изменении этих факторов были получены поливиниловые формали в виде очень мелкого порошка, не содержащего хлор; при использовании их для эмалировки электрических проводов были получены результаты, сходные с результатами, получаемыми при использовании подобных же продуктов, упоминаемых в иностранной литературе, но получаемых при помощи дорого стоющих методов с применением дорогих, ядовитых и легко воспламеняющихся растворителей.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменения с течением времени степени гидролиза уксуснокислого поливинила в количестве 30 г в 100 мл соляной кислоты. *A* — до ацетилирования, *B* — после 5-часового ацетилирования 1 молем CH_2O на каждый мер полимера. Температура в последний час 40°.

Рис. 2. — Изменения степени ацетилирования в 25% растворе HCl в зависимости от продолжительности гидролиза (1 моль CH_2) 1 моль на мер; 5 часов при 25°).

Рис. 3. — Эффект, производимый избытком формальдегида на степень ацетилирования (30 г полимера в 100 мл HCl 25%, 3-часовой гидролиз, 7-часовое ацетилирование при 26°, формальдегид в 30% растворе).

Рис. 4. — Изменения степени ацетилирования в связи с продолжительностью реакции (30 г полимера в 100 мл HCl 25%, 1,0 моль формальдегида в 30% растворе группы гидроксила; 3-часовой гидролиз при 25°. Во время ацетилирования непрерывно добавляется вода в количестве 500 мл.

Рис. 5. — Изменения степени ацетилирования в зависимости от температуры в последний час ацетилирования (первые 5 часов при 25°).

ÉTUDES PORTANT SUR LA SÉRIE DE L'ACÉTATE DE POLYVINYLE. SYNTHÈSE DES FORMALS POLYVINYLIQUES EN MILIEU D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

(RÉSUMÉ)

La méthode directe d'hydrolyse et d'acétalisation peut être employée pour obtenir des acétals (formals) de polyvinyle de la composition désirée.

La teneur en groupes hydroxyles acétalisés augmente avec la durée et la température d'acétalisation, ainsi qu'avec le degré de concentration de l'acide chlorhydrique.

Pour un même degré d'acétalisation, il est possible d'obtenir une teneur minimum en groupes libres d'hydroxyles, à l'aide d'une durée d'hydrolyse très brève, d'une température de réaction aussi basse que possible et en procédant à la dilution de l'acide chlorhydrique simultanément à l'introduction de l'aldéhyde.

En faisant varier d'une manière convenable ces différents facteurs, on a pu obtenir des formals de polyvinyle, sous forme de poudre fine, dépourvue de chlore, qui, employés à l'émaillage des conducteurs électriques, ont donné des résultats semblables à ceux des produits similaires, mentionnés dans la littérature étrangère [1], obtenus par des méthodes coûteuses et avec des solvants organiques, chers, toxiques et inflammables.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation, en raison du temps, du degré d'hydrolyse de l'acétate de polyvinyle, 30 g pour 100 cm^3 d'acide chlorhydrique. A = avant l'acétalisation; B = après 5 heures d'acétalisation avec 1 molécule-gramme de CH_2O pour chaque mer du polymère.

*) Au cours de la dernière heure la température est de 40°C.

Fig. 2. — Variation, en raisonde la durée de l'hydrolyse, du degré d'acétalisation dans une solution de HCl à 25 % (1 molécule-gramme CH_2O/mol.-g. mer; 5e h: 25°C).

Fig. 3. — Effet de l'excès de formaldéhyde sur le degré d'acétalisation (30 g polymère pour 100 cm^3 HCl à 25 %; 3 h d'hydrolyse, 7 h d'acétalisation, 26°C, formaldéhyde en solution à 30 %).

Fig. 4. — Variation, en raison de la durée de la réaction, du degré d'acétalisation (30 g polymère pour 100 cm^3 HCl à 25 %; 1,0 molécule-gramme formaldéhyde en solution à 30 %/groupe hydroxyle; 3 h d'hydrolyse, 25°C).

*) 500 cm^3 d'eau ajoutée sans discontinuer pendant l'acétalisation.

Fig. 5. — Variation, en raison de la température, du degré d'acétalisation pendant la dernière heure d'acétalisation (les 5 premières heures: à 25°C).

BIBLIOGRAFIE

1. K. A. Andrianov, S. B. Miņ, P. A. Müller, C. I. Zabîrina, H. Privezenţev i V. N. Jukina, *Viniflex*. Gosenergoizdat, Moscova, 1946-
2. S. N. Uşakov i O. Ivanov, Jurnal Prikladnoi Himii, 1946, t. XIX, nr. 9, p. 9.
3. H. Gibello, *Résines vinyliques*. Ed. Dunod, Paris, 1947.
4. F. P. 951.168 din 18.X.1940; C.A. 1951, p. 57 111.
5. U. S. Patent 2.561.458 din 24.VII.1948; C.A. 1951, p. 10 677; C.Z. 1952, I, p. 1 823.
6. C. Goggin, Revue Générale des Matières Plastiques, 1938, vol. 8, p. 210; vol. 9, p. 259; Kunststoff Technik und Kunststoff Anwendung, 1939, t. 9, p. 23.
7. D.R.P. 832.290 din 21.II.1952; C.A. 1952, p. 69 400.
8. Takuhito Motoyama a. Seize Okamura, Chem. High. Polymers (Japan), 1950, nr. 7, p. 265; C.A. 1952, p. 4 845 f.
9. Dan Costescu, M. Mateescu şi N. Oprescu, *Studii în seria acetatului de polivinil. Polimeri inferiori de acetat de vinil, prin polimerizare în suspensie apoasă*. Acest volum, p. 301.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

Tomul III — INDICE ALFABETIC — 1955

	Nr.	Pag.
BODEA C. şi NICOARĂ E., Asupra autoxidării carotinoidelor. Nota I. Mecanismul de autoxidare al α şi β-carotinei	1—2	81
BODEA C. şi FLORESCU M., Asupra acţiunii carotinoidelor în procese de autoxidare şi polimerizare. Nota III. Autoxidarea unor radicali cu carbon trivalent în prezenţă de α şi β-carotină	1—2	93
BODEA C. şi FLORESCU M., Asupra acţiunii carotinoidelor în procese de autoxidare şi polimerizare. Nota IV. Autoxidarea şi polimerizarea ciclohexenei în prezenţă de α şi β-carotină	1—2	103
BRANISKI AL., Produse refractare forsteritice din serpentină cu adaos de dolomită.	1—2	19
CERCHEZ V. şi NEGOESCU G., Reducerea tensiunii interfaciale apă-ţiţei	3—4	209
CIUHANDU GHEORGHE, O nouă metodă colorimetrică de dozare a oxidului de carbon în aer	3—4	243
CIUHANDU GHEORGHE şi DEWALD ADALBERT, Dozarea rapidă a sulfului în fonte pe cale fotocolorimetrică	3—4	293
COSTESCU DAN C., MATEESCU M. şi OPRESCU N., Studii în seria acetatului de polivinil. Polimeri inferiori de acetat de vinil, prin polimerizare în suspensie apoasă	3—4	301
COSTESCU DAN C., MATEESCU M. şi OPRESCU N., Studii în seria acetatului de polivinil. Sinteza formalilor polivinilici, în mediu de acid clorhidric	3—4	313
DRIMUŞ I., IONESCU I. şi STOICA R., Uleiul de ricin deshidratat (Ridesol)	3—4	253
DRIMUŞ I., KLANG M. şi MANASE I., Contribuţii la studiul compoziţiei unor produse neutre de la oxidarea parafinei	3—4	265
IANU A. şi TOTOESCU D., Asupra valorificării complexe a serpentinelor nichelifere.	1—2	33
IONESCU C. N., GROSZKOWSKI S. şi SERPER A., Contribuţii la combaterea helmintiazelor în R.P.R. Nota I. Sinteza hexil-resorcinei	1—2	13
ISĂCESCU DIMITRIE A. şi URSU VICTORIA, Mase plastice pe bază de furfurol şi derivaţi. II. Studii asupra răşinii furfurol-fenolice. Sinteza răşinii furfurol-fenolice cu exces de furfurol	3—4	275
ISĂCESCU DIMITRIE A. şi GOLDENBERG NIUMA, Mase plastice pe bază de furfurol şi derivaţi. III. Influenţa condiţiilor tehnologice de obţinere a prafurilor de presare cu răşină furfurol-fenolică, asupra capacităţii de curgere	3—4	281
KEHIAIAN HENRY V., Studiul general al echilibrului protolitic. Nota I. Echilibrul chimic în soluţia apoasă a unui acid monobazic şi a unei baze monoacide	1—2	113
LITEANU C., RUSU GH. şi STRUSIEVICI CONSTANŢA, O nouă metodă de dozare rapidă a SiO_2 prin insolubilizare cu glicerină.	1—2	55
LITEANU C., STRUSIEVICI CONSTANŢA şi RUSU GH., O nouă metodă de dozare rapidă a SiO_2 din silicaţi (argile, caolin, bauxită)	1—2	61
LUNGU S. N. şi POPESCU-HAŞ D., Mase ceramice obţinute prin cristalizarea topiturilor de silicaţi	3—4	225
NICOLESCU I. V. şi POPESCU A., Acţiunea promotoare a platinei asupra catalizatorului de nichel la aromatizarea unor hidrocarburi parafinice şi cicloparafinice	1—2	135
PIRTEA DESPINA, BUZATU EGATERINA şi ZELIG SUZANA, O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea rapidă a cuprului	3—4	233
PIRTEA DESPINA, DUMITRESCU GH. şi MELENCU N., Metode noi gravimetrice pentru dozarea rapidă a elementelor nichel, cobalt şi cadmiu.	3—4	237
PIRTEA TH. I., Gheorghe Spacu	3—4	156

	nr.	pag.
SINIANSKY V., BĂRBULESCU EL., LÖBEL R. şi KISSLING AL., Comportarea refractarelor dolomitice stabilizate în cuptorul Martin	1–2	67
SPACU G. şi RĂDULESCU ELENA, O nouă metodă rapidă şi precisă de separare şi dozare a cuprului în prezenţă de fier şi aluminiu şi dozarea ulterioară a acestor elemente	1–2	7
SPACU G. şi ANTONESCU EL., O nouă metodă rapidă şi precisă de dozare gravimetrică a cuprului	3–4	161
SPACU G. şi SCHIAU M., O nouă metodă rapidă şi precisă pentru dozarea cobaltului în prezenţă de fier şi aluminiu, precum şi dozarea simultană a cobaltului şi nichelului în prezenţa fierului şi aluminiului	3–4	167
SPACU G. şi POPEA FLORICA, O nouă metodă gravimetrică precisă şi rapidă pentru dozarea bismutului	3–4	175
SPACU P., VOICHESCU P. şi OVANESIAN A., Produse importante rezultate prin acţiunea clorului asupra unor silicaţi. Prepararea tetraclorurii de siliciu din diatomit	3–4	195
SPACU P. şi HLEVCA G., O nouă metodă rapidă pentru dozarea gravimetrică a taliului	3–4	203
TĂNĂSESCU I., IONESCU M. şi FĂRCĂŞAN V., Contribuţii la sintezele atebrinei şi plasmochinei	3–4	183

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

СОДЕРЖАНИЕ ТОМА III ЗА 1955 ГОД

	№	Стр
БОДЯ К. и НИКОАРЭ Е., О самоокислении каротиноидов. Сообщение I. Механизм самоокисления α и β-каротина	1—2	81
БОДЯ К. и ФЛОРЕСКУ М., О действии каротиноидов в процессах самоокисления и полимеризации. Сообщение III. Самоокисление некоторых радикалов с трехвалентным углеродом в присутствии α и β-каротина	1—2	93
БОДЯ К. и ФЛОРЕСКУ М., О действии каротиноидов в процессах самоокисления и полимеризации. Сообщение IV. Самоокисление и полимеризация циклогексана в присутствии α и β-никотина	1—2	103
БРАНИСКИ А., форстеритовые огнеупоры из серпентинита с добавкой доломита	1—2	19
ДРИМУШ И., ИОНЕСКУ И. и СТОЙКА Р., Обезвоженное касторовое масло (Ридесол)	3—4	253
ДРИМУШ И., КЛАНГ М. и МАНАСЕ И., К исследованию состава некоторых нейтральных продуктов окисления парафина	3—4	265
ИОНЕСКУ К. Н., ГРОШКОВСКИЙ С. и СЕРПЕР А., К вопросу о борьбе с кишечными паразитами в РНР. Сообщение I. Синтез гексилрезорцина	1—2	13
ИСЭЧЕСКУ Д. А. и УРСУ В., Пластмассы на основе фурфурола и его производных II. Исследование фурфурол-феноловых смол. Синтез фурфурол-феноловых смол с избытком фурфурола	3—4	275
ИСЭЧЕСКУ Д. А. и ГОЛЬДЕНБЕРГ Н., Пластмассы на основе фурфурола и его производных. III. Влияние технологических условий изготовления пресспорошков из фурфурол-феноловых смол на текучесть	3—4	281
КЕХИЯН Г.В., Общее исследование амфотерного равновесия. Сообщение I. Химическое равновесие в водном растворе одноосновной кислоты и однокислотного основания	1—2	113
КОСТЕСКУ Д., МАТЕЕСКУ М. и ОСПЕСКУ Н., Серийное исследование уксуснокислого поливинила. Низшие полимеры, образующиеся путем полимеризации в водной взвеси	3—4	301
КОСТЕСКУ Д., МАТЕЕСКУ М. и ОПРЕСКУ Н., Серийное исследование уксуснокислого поливинила. Синтез поливиниловых формалей при наличии хлористоводородной кислоты	3—4	313
ЛИТЯНУ К., СТРУСИЕВИЧ К. и РУСУ Г. Новый метод быстрого определения SiO_2 посредством перевода его в нерастворимое состояние при помощи глицерина	1—2	55
ЛИТЯНУ К., РУСУ Г. и СТРУСИЕВИЧ К., Новый метод быстрого определения SiO_2 в силикатах (глина, каолин, боксит)	1—2	61
ЛУНГУ С. Н. и ПОПЕСКУ ХАШ Д., Керамические массы, получаемые кристаллизацией сплавленных силикатов	3—4	225
НИКОЛЕСКУ И. В. и ПОПЕСКУ А., Активирующее влияние платины на никелевые катализаторы при ароматизации некоторых парафиновых и циклопарафиновых углеводородов	1—2	135
ПИРТЯ Д., БУЗАТУ Е. и ЗЕЛИГ С., Новый гравиметрический метод быстрого определения меди	3—4	233
ПИРТЯ Д., ДУМИТРЕСКУ Г. и МЕЛЕНКУ Н., Новые быстрые гравиметрические методы определения никеля кобальта и кадмия	3—4	237
ПИРТЯ Т. I., Георге Спаку	3—4	155
СИНИАНСКИ В., БЭРБУЛЕСКУ Э., ЛЕБЕЛ Р. и КИССЛИНГ А. Поведение стабилизированных доломитовых огнеупоров в мартеновских печах	1—2	67

	№	Стр.
СПАКУ Г. и РЭДУЛЕСКУ Е., Новый быстрый и точный метод отделения и определения меди в присутствии железа и алюминия с последующим определением этих элементов	1—2	7
СПАКУ Г. и АНТОНЕСКУ Е., Новый быстрый и точный метод гравиметрического определения меди	3—4	161
СПАКУ Г. и ПОПЯ Ф., Новый быстрый метод гравиметрического и количественного определения висмута	3—4	165
СПАКУ Г. и СКИАУ М., Новый быстрый и точный метод количественного определения кобальта в присутствии железа и алюминия и одновременное количественное определение кобальта и никеля в присутствии железа и алюминия	3—4	167
СПАКУ П., ВОЙКЕСКУ П. и ОВАНЕСИАН. А., Важные продукты, получаемые при действии хлора на некоторые силикаты. Приготовление четыреххлористого кремния из диатомита	3—4	195
СПАКУ П. и ХЕЛВКА Г., Новый быстрый метод гравиметрического определения таллия	3—4	203
ТЭНЭСЕСКУ И., ИОНЕСКУ М. и ФЭРКЭМАН В., К вопросу о синтезе атебрина и плазмохина	3—4	183
ЧЕРКЕЗ В. и НЕГОЕСКУ Г., Снижение напряжения на поверхности раздела вода-нефть	3—4	209
ЧУХАНДУ Г., Н вый калориметрический метод о ределения каси углерода в воздухе	3—4	243
ЧУХУНДУ Г. и ДЕВАЛЬД А. Быстрое количественное определение серы в чугуне фотоколориметрическим способом	3—4	293
ЯНУ А. и ТОТОЕСКУ Д., К использованию содержащих никель серпентинов	1—2	33

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ÉTUDES ET RECHERCHES DE CHIMIE

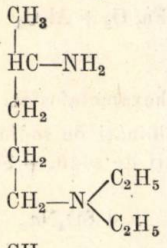
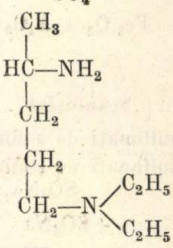
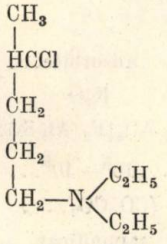
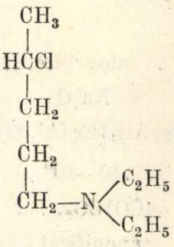
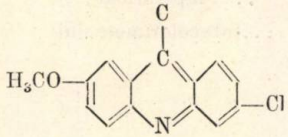
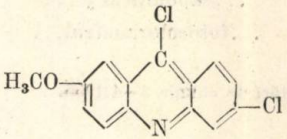
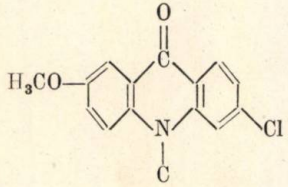
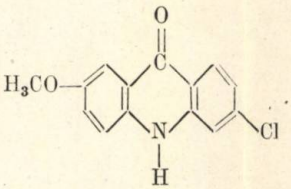
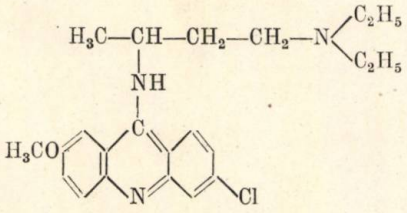
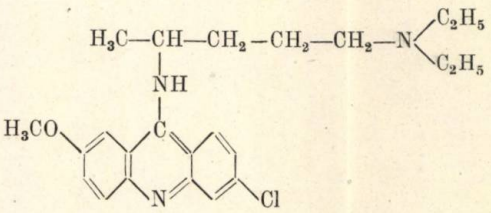
Tome III — INDEX ALPHABÉTIQUE — 1955

	Nr.	Pag
BODEA C. et NICOARĂ E., L'auto-oxydation des carotinoïdes. Note I. Le mécanisme de l'auto-oxydation des carotines α et β	1–2	81
BODEA C. et FLORESCU M., L'action des carotinoïdes dans les processus d'auto-oxydation et de polymérisation. Note III. L'auto-oxydation de certains radicaux trivalents en présence des carotines α et β	1–2	93
BODEA C. et FLORESCU M., L'action des carotinoïdes dans les processus d'auto-oxydation et de polymérisation. Note IV. L'auto-oxydation et la polymérisation du cyclohexène en présence des carotines α et β	1–2	103
BRANISKI AL., Produits réfractaires forstéritiques à partir de la serpentine à addition de dolomie	1–2	19
CERCHEZ V. et NEGOESCU G., Réduction de la tension faciale eau-pétrole brut	3–4	209
CIUHANDU GHEORGHE, Une nouvelle méthode colorimétrique de dosage de l'oxyde de carbone de l'air	3–4	243
CIUHANDU GHEORGHE et DEWALD ADALBERT, Dosage rapide, par voie photocolorimétrique, du soufre contenu dans la fonte	3–4	293
COSTESCU DAN C., MATEESCU M. et OPRESCU N., Études portant sur la série de l'acétate de polyvinyle. Polymères inférieurs d'acétate de vinyle obtenus par polymérisation en suspension aqueuse	3–4	301
COSTESCU DAN C., MATEESCU M. et OPRESCU N., Études portant sur la série de l'acétate de polyvinyle. Synthèse des formals polyvinyliques en milieu d'acide chlorhydrique	3–4	313
DRIMUȘ I., IONESCU I. et STOICA R., L'huile de ricin déshydratée (Ridesol)	3–4	253
DRIMUȘ I., KLANG M. et MANASE I., Contribution à l'étude de la composition de certains produits neutres résultant de l'oxydation des paraffines	3–4	265
IANU A. et TOTOESCU D., Sur la mise en valeur des serpentines nickélifères	1–2	33
IONESCU C. N., GROSZKOWSKI S. et SERPER A., Contribution à la lutte contre les helminthiases dans la République Populaire Roumaine. Note I. La synthèse de l'hexyle-résorcine	1–2	13
ISĂCESCU DIMITRIE A. et URSU VICTORIA, Matières plastiques à base de furfural et de ses dérivés. II. Études sur la résine furfural-phénolique. Synthèse de la résine furfural-phénolique à excès de furfural	3–4	275
ISĂCESCU DIMITRIE A. et GOLDENBERG NIUMA, Matières plastiques à base de furfural et de ses dérivés. III. L'influence sur la fluidité des conditions technologiques d'obtention des poudres de pressage à résine furfural-phénolique	3–4	281
KEHIAIAN HENRY V., Étude générale de l'équilibre protolytique. Note I. L'équilibre chimique dans la solution aqueuse d'un acide monobasique et d'une base monoacide	1–2	113
LITEANU C., RUSU GH. et STRUSIEVICI CONSTANȚA, Une nouvelle méthode pour le dosage rapide de la silice (SiO_2) par insolubilisation à la glycérine	1–2	55
LITEANU C., STRUSIEVICI CONSTANȚA et RUSU GH. Une nouvelle méthode pour le dosage rapide de la silice dans les silicates (argile, kaolin, bauxite).	1–2	61
LUNGU S. N. et POPESCU-HAȘ D., Masses céramiques obtenues par cristallisation des silicates en fusion	3–4	225
NICOLESCU I. V. et POPESCU A., Action promotrice du platine sur le catalyseur nickel dans les processus d'aromatisation de certains hydrocarbures paraffiniques et cycloparaffiniques	1–2	135
PIRTEA DESPINA, BUZATU ECATERINA et ZELIG SUZANA, Une nouvelle méthode gravimétrique pour le dosage rapide du cuivre	3–4	233

	nr.	pag.
PIRTEA DESPINA, DUMITRESCU GH. et MELENCU N., Nouvelles méthodes gravimétriques pour le dosage rapide des éléments nickel, cobalt et cadmium....	3—4	237
PIRTEA TH. I., Gheorghe Spacu	3—4	156
SINIANSKY V., BĂRBULESCU EL., LÖBEL R. et KISSLING AL., La manière dont se comportent au four Martin les matériaux réfractaires dolomitiques stabilisés	1—2	67
SPACU G. et RĂDULESCU ELENA, Une nouvelle méthode rapide et précise de séparation et de dosage du cuivre en présence du fer et de l'aluminium et dosage ultérieur de ces éléments	1—2	7
SPACU G. et ANTONESCU EL., Une nouvelle méthode, rapide et précise, de dosage gravimétrique du cuivre	3—4	161
SPACU G. et SCHIAU M., Une nouvelle méthode, rapide et précise, de dosage du cobalt, en présence du fer et de l'aluminium et de dosage simultané du cobalt et du nickel, en présence du fer et de l'aluminium	3—4	167
SPACU G. et POPEA FLORICA, Une nouvelle méthode, précise et expéditive, de dosage gravimétrique du bismuth	3—4	175
SPACU P., VOICHESCU P. et OVANESIAN A., Produits importants résultant de l'action du chlore sur certains silicates. La préparation du tétrachlorure de silicium à partir de la diatomite	3—4	195
SPACU P. et HLEVCA G., Une nouvelle méthode rapide de détermination gravimétrique du thallium	3—4	203
TĂNĂSESCU I., IONESCU M. et FĂRCĂȘAN V., Contribution aux synthèses de l'atébrine et de la plasmoquine.	3—4	183

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

ERATĂ

Pag.	Rîndul sau Formula	În loc de:	Se va citi:	Greşeala provine din vina:
163	4	[Cu $An_2(SCN_2)$]	[Cu $An_2(SCN)_2$]	Editurii
164	13 de jos	Cu Su $SO_4 5H_2O$	Cu $SO_4 5H_2O$	,,
168	15 de jos	$F = \cdots$	$f = \cdots$	,,
179	8 de jos	$SO_4^{\overline{\ }}$	$SO_4^{\overline{\ }\ \overline{\ }}$	,,
184	II			,,
184	V			,,
187	XXI			,,
187	XXII			,,
187	XXIII			,,
190	24 de jos	220 cm^3	20 cm^3	,,
198	2 de jos	cm^8	cm^3	,,
199	tabloul nr. 3 coloana 8	Temperatura maximă...	Temperatura minimă...	,,
205	tabloul nr. 2, rîndurile 1 şi 2 de jos, coloana 2	0,12177	0,012177	,,

Pag.	Rîndul sau Formula	În loc de:	Se va citi:	Greşeala provine din vina:
205	tabloul nr. 2, rîndul 4 de jos, coloana 3	3g $NaHC_4O_6$	3g $NaHC_4H_4O_6$	Editurii
211	5 de sus	absorbite	adsorbite	„
214	tabloul nr. 5, coloana 2	$Fe_2O_3 + A_2O_3$	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	„
219	12 de sus	...hexafosfat...	...hexametafosfat...	„
221	tabloul nr. 20 coloana 1	sulfonaţi de sodiu / sulfonaţi de sodiu SO_4Na_2 +	sulfonaţi de sodiu / sulfonaţi de sodiu + SO_4Na_2	„
221	tabloul nr. 20, coloana 1	... + SO_4Na	... + SO_4Na_2	„
223	15 de sus	...absorbite...	...adsorbite...	„
227	6 de sus	Ka_2O	K_2O	„
228	11 de jos	$Na(Mg, Al)_3[Fe(Al, Si)_3O_{10}]$	$Na(Mg, Al)_3[F_2(Al, Si)Si_3O_{10}]$	Tipografiei
230	2 de sus	...10—10^8...	...10^5—10^8...	Editurii
255	17 de jos	$(CO)CO_2$, ...	$(CO, CO_2$, ...	Tipografiei
269	2 de sus	...saponificat$_3$ ...	...saponificat,...	Editurii
296	8 de jos	...fotocolorimetrul...	...fotocolorimetrului..	„

Cd. 1264. — Studii şi cercetări de chimie 3—4/1955.